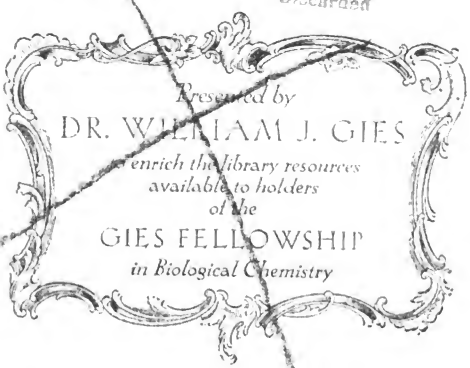
COUNTWAY LIBRARY
HC 1JER 4

Discarded



Digitized by Google

Digitized by Google

20305
Kuk

Digitized by Google

Digitized by Google

Chemische Untersuchungen,

herausgegeben von

G. J. Mulder,
Professor an der Universität zu Utrecht.

Unter des Verfassers Mitwirkung übersetzt

von

Dr. A. Völcker.

Erstes Heft.

Frankfurt a. M.
Verlag der S. Schmerber'schen Buchhandlung.
(Nachfolger Heinrich Keller.)
1847.

Digitized by Google

Untersuchungen über die Galle

und ein Wort über Protein

von

G. J. Mulder,
Professor an der Universität zu Utrecht.

Unter des Verfassers Mitwirkung übersetzt

von

Dr. A. Völcker.

Frankfurt a. M.
Verlag der S. Schmerber'schen Buchhandlung.
(Nachfolger Heinrich Keller.)
1847.

Digitized by Google

BOSTON MEDICAL LIBRARY
IN THE
FRANCIS A. COUNTWAY
LIBRARY OF MEDICINE

Digitized by Google

Inhalt.

Seite

Vorrede VII

Ein Wort über Protein IX

Ueber Galle.

Einleitung 1

Allgemeine Uebersicht 19

Zersetzung der Galle mit Salzsäure 23

Dyslysin 26

Fellinsäure und Cholinsäure 29

Verfaulte Galle 39

Analyse getrockneter, nicht ganz frischer Galle 54

Nähere Untersuchung der in den Bleisalzen enthaltenen organischen Substanzen 69

Sättigungscapacität der organischen Stoffe der untersuchten Bleisalze 76

In Alkohol unlöslicher Theil der Bleisalze, durch basisch essigsaures Bleioxyd niedergeschlagen 82

Untersuchungen über die Reinheit der analysirten Stoffe . . . 83

Bilifellinsäure mit einem Minimum von Bilin 94

Vollkommen frische Galle 106

Zersetzung der Galle, die unmittelbar aus dem Thiere in Alkohol entleert worden 112

Abschluß 171

Digitized by Google

Digitized by Google

Vorrede.

Hiermit übergebe ich den Chemikern Deutschlands den ersten Theil der in meinem Laboratorium theils von mir selbst, theils von Anderen ausgeführten Untersuchungen. Der Beweggrund ihrer Veröffentlichung ist keineswegs in einer großen Ueberschätzung oder einer besondern Vorliebe für dieselben zu suchen; denn ich halte sie, in so weit sie von mir selbst ausgehen, für nichts Anderes, als für einfache Versuche, sich der Wahrheit zu nähern, als Versuche, deren Mängel mir selbst hier und da in die Augen fallen und deren Resultate steter Verbesserung unterliegen werden. Wer nur irgend Liebe zur Wahrheit hat, erkennt, daß sie weder ganz noch selbst theilweise vom Menschen erfaßt werden kann. Die unendliche Natur wird in ihrer Unendlichkeit von vergänglichen Geschöpfen nur geahnt, nicht ergründet. Unvollkommen bleibt hier das Streben nach ihrer Erkenntniß; wenn dieses Streben rein und unbefangen ist, so erreichen wir doch nur eine Annäherung zur Wahrheit. — Der Eine nähert sich ihr mehr, als der Andere; derjenige sicher am höchsten Grade, der unedle Nebenzwecke durchaus verachtet und die Wissenschaft nur deßhalb liebt, weil sie ihn näher zur Wahrheit führt.

Ich trage kein Bedenken, aus diesem Gesichtspunkt meine Untersuchungen den deutschen Chemikern vorzulegen, indem ich

Digitized by Google

unter denſelben viele Männer kenne, deren Verſtand und Herz mit einander wetteifern, mir Hochachtung einzuflößen, und deren Sinn für Wiſſenſchaft und Erkenntniß völlig den ſoeben geſtellten Anforderungen entſpricht, weil ich ferner die Hoffnung hege, von ihnen da, wo ich irre, zurecht gewieſen zu werden und das etwa gefundene Wahre durch ſie ausgebreitet zu ſehen. Die Wahrheit, wie ſie dieſelbe auffaſſen, iſt die Wahrheit, die mir freudig entgegenſtrahlt und mich an das Studium der Natur feſſelt.

So ſehr ich alſo dieſe Unterſuchungen ihnen anempfehle, ſo ſehr wünſche ich, daß ſie nicht in die Hände des Mannes gelangen möchten, der ſtatt Wahrheitsſinn grobe Selbſtſucht, ſtatt Wiſſenſchaft Gewinnſucht nährt, deſſen Beſtreben Vernichtung und Rache erfüllt.

Ich verſchweige hier ſeinen Namen, weil ich ihn ſchon genannt habe.

Wo ich darauf hingeleitet werde, werde ich auf dieſen Schandfleck der Wiſſenſchaft dieſes Zeitalters jederzeit zurückkommen; allein glaube doch Niemand, daß die gegenwärtige Ausgabe dieſer Unterſuchungen in deutſcher Sprache in irgend einer Beziehung zu meinem Widerwillen vor jenem unglückſeligen Streben ſtehe. Ich halte es unnöthig, viele Mühe zur Bekämpfung deſſen zu verwenden, was ſich durch ſich ſelbſt vernichtet; das Schlechte dauert nicht ewig, ſondern vergeht und zehrt ſich ſelbſt auf.

Mein Freund, Herr Dr. Völcker, hat die Güte, dieſe Unterſuchung in das Deutſche zu überſetzen. Er empfange dafür meinen verbindlichſten Dank.

Utrecht, im April 1847.

G. J. Mulder.

Digitized by Google

Ein Wort über Protein

von

G. J. Mulder.

Liebig's Verſuche, nun wieder unter Fleitmann's Namen veröffentlicht (Annalen, Januar 1847), ſtoßen gänzlich das um, was er früher unter ſeinem eignen und Laskowski's Namen bekannt gemacht hat. Früher hieß es, daß Eiweiß u. ſ. w. durch Kali in der Weiſe entſchwefelt werden könne, daß es keine Reaction auf eſſigſaures Bleioxyd mehr hervorrufe, ſelbſt nicht, wenn die Auflöſung Stunden lang im Kochen erhalten würde (Ann., Jan. 1846, S. 133); daß aber Eiweiß ſo entſchwefelt würde, wenn Wismuthoxyd oder feinvertheiltes metalliſches Silber zugefügt würde (Annalen, Mai 1846, S. 159). Jetzt hat der Schwefel auf einmal ſein Anſehen verändert; und wird in die Subſtanz, die Laskowski ſchwefelfrei und zuſammengeſetzt fand, aus

C 54,6
H 6,0
N 23,9
O 15,5,

Digitized by Google

heimlich Schwefel eingeschoben, der essigsaures Bleioxyd schwärzt; jetzt heißt es wieder: Protein kann jedoch nicht entschwefelt werden.

Jeder Mensch kann Fehler begehen. Liebig mag sich geirrt haben, wenn er behauptet, daß Eiweiß u. s. w. durch Kali nicht von eine Schwefelreaction befreit werden könne, die sich durch essigsaures Bleioxyd als Schwefelblei zu erkennen gibt; meine letzte Behauptung mag irrig sein, daß Eiweiß u. s. w. bei der Behandlung mit Kali einen Körper liefert, der bei der Verbrennung mit Salpeter keine Schwefelsäure zeige: diese Irrthümer gehören zu Täuschungen der Art, denen Jedermann unterworfen ist. Allein nicht Jeder wird in einer wissenschaftlichen Untersuchung die für einen Körper angenommene Bedeutung heimlich verdrehen. Von Liebig's Seite ist Entschwefeln von Eiweiß u. s. w. in keinem andern Sinne aufgefaßt, als dasselbe unempfindlich für essigsaures Bleioxyd machen. Weder er, noch Laskowski haben von etwas Anderem geredet, als von Schwefelwasserstoff, der eben nicht ausgetrieben werden könne. Die Möglichkeit hiervon ist nun bewiesen und Liebig hätte seinen Irrthum offen der Welt bekennen müssen. Demjenigen, der daran zweifelt, daß sich Liebig geirrt, will ich gerne eine Probe dieses, nach meiner vor neun Jahren veröffentlichten Methode bereiteten, entschwefelten Proteins zusenden.

Dies ist nun der Standpunkt der Entschwefelungsfrage. Meinerseits habe ich jedoch gleichfalls später durch die Behauptung, daß Protein, das die Schwefelreaction verloren, beim Verbrennen mit Salpeter, entweder keine, oder unwägbare Spuren Schwefelsäure zeige, einen Fehler begangen. Die Menge Schwefelsäure ist wägbar, aber ich läugne, daß sie von constanter Quantität sei, bei Fibrin wenigstens ist sie so gering,

Digitized by Google

daß ſie auf das analytiſche Reſultat von keinem größeren Einfluß iſt, als gewöhnliche Unterſchiede bei derartigen Verſuchen.

Es würde die Wiſſenſchaft unredlich behandelt werden, wenn beide Irrthümer, oder einer von beiden, ſtillſchweigend bemäntelt würden. Die Wiſſenſchaft verlangt Ehrlichkeit, und um dieſer Ehrlichkeit zu genügen, mache ich auf eine deutliche Unterſcheidung von Schwefel und Schwefel aufmerkſam. Konnten wir ſelbſt nicht angeben, wie der eine Schwefel, wie der andere in der Verbindung vorkäme, ſo wiſſen wir doch, daß der eine nicht, der andere allerdings auf Silber oder Blei reagirt, und dies müſſen wir alſo auch anführen, beſonders wenn darüber, und darüber allein, Streit geführt worden iſt.

Eiweiß u. ſ. w. kann demnach entſchwefelt werden, das heißt: der aus der erwärmten Kalilauge durch Eſſigſäure erhaltene Niederſchlag zeigt auf Silber, oder mit Bleiſalzen keine Reaction von gebildeten Schwefelmetallen. Allein ſolches Protein liefert beim Verbrennen mit Salpeter noch Schwefelſäure.

Die Redlichkeit verlangt es, nachzuforſchen, wie der erſte Schwefel, auf welche Weiſe der zweite Schwefel in der Verbindung enthalten iſt. Schwefel bedeutet doch in Schwefelcalcium und in Gips nicht daſſelbe. Wenn die Rede von Entſchwefeln des Schwefelcalciums wäre, ſo würde kein Menſch behaupten, daß die Subſtanz nicht entſchwefelt wäre, wenn ſie in Gips umgewandelt worden wäre; alsdann wäre das Wort Entſchwefeln nicht mehr anwendbar. Hinter ein Wortſpiel verbirgt ſich nun kein Mann der reinen Wiſſenſchaft.

Mit Nichtberückſichtigung alles deſſen, was ich früher über Protein zuſammengetragen, habe ich die ganze Sache auf's

Digitized by Google

Neue in Erwägung gezogen und hat es sich mir gezeigt, daß, obgleich Fleitmann's Analyse des Proteins die meinige fast vollkommen bestätigt und diejenige Laskowski's als ganz falsch darstellt:

nach Laskowski,	Fleitmann,		Mulder	
C 54,6	54,1	53,8	53,7	53,7
H 6,0	7,1	7,3	7,0	7,1
N 23,9	15,9	16,2	15,0	15,5

die Wissenschaft von Fleitmann's Seite hierin keinen Nutzen zu erwarten hat, weil er den Stickstoff ungenau bestimmt hat und er mit seinem Lehrer Schwefel unter jeder Form Schwefel nennt.

Das Erste, was ich zu bestimmen getrachtet, ist die Art und Weise, wie der Schwefelreaction zeigende Schwefel in der ursprünglichen Verbindung vorkommt, und in welcher Form der keine Schwefelreaction zeigende Schwefel in dem, bei der Behandlung mit Kali erhaltenen, Producte angetroffen wird.

In einer folgenden Abhandlung werde ich den Beweis liefern, daß der erstere als $S N^2 H^4$, der zweite als $S^2 O^2$ darin gefunden wird; daß die Quantitäten des letzteren für jeden ursprünglichen, angewandten Stoff verschieden sind; für die Substanz aus Fibrin beträgt sie als Maximum $S^2 O^2 = 1\%$, in derjenigen aus Albumin kann sie betragen als $S^2 O^2 = 2,4$; in beiden kann sie willkürlich vergrößert und vermindert werden; allein es ist mir noch ebensowenig möglich gewesen, diese gänzlich zu entfernen, wie den unverbrennbaren Rückstand dieser Substanzen. Hiermit ist jedoch die Geschichte des Proteins nicht im Geringsten zum Wanken gebracht, sondern vielmehr auf das Gewisseste bestätigt.

Der Phosphor kommt in den eiweißartigen Körpern als $Ph^2 N^2 H^4$ vor.

Digitized by Google

Durch diese Entdeckung bleibt die Hauptsache unangetastet; in den eiweißartigen Körpern kommt eine selbstständige organische Gruppe vor, die entschwefelt werden kann, die sich aber bei der Entschwefelung mit einem Antheil hierbei gebildeter unterschwefliger Säure verbindet. Die Zusammensetzung dieser Gruppe hat im Mittel, nach den hierüber angestellten Versuchen folgende Zusammensetzung (C = 75,12):

C 55,0
H 7,0
N 14,7
O 24,3

und hat demnach 1% N weniger, als in meiner Formel aufgenommen ist. Diese Gruppe kommt in Pferdehufen sowohl als in Eiweiß vor, aber mit anderen Quantitäten $S N^2 H^4$ und $Ph^2 N^2 H^4$ verbunden; in Fibrin enthält sie mehr Sauerstoff und kommt in dieser Weise in dem Legumin vor.

Es ist gerade die Schwierigkeit bei den Stickstoffbestimmungen, die gegenwärtig alle die Untersuchungen belästigt, bei denen man den Stickstoff nicht aus der Natur des Körpers ableiten kann. Fleitmann's Stickstoffbestimmung ist zu hoch ausgefallen und deßhalb kann er auf diese Grundlage hin kein Licht über die Dunkelheit verbreiten. — Derartige Körper eignen sich nicht dazu, um aus dem bezüglichen Volumen N und $C O^2$ mit Genauigkeit die Quantität Stickstoffe zu bestimmen.

Als Beispiele will ich ein Paar Stoffe anführen, wodurch Einiges sich aufklären wird, was weiter oben erwähnt wurde.

Ein Protein, das 1,4 Schwefel als $S^2 O^2$ erhält, wie dies Fleitmann gefunden hat, gibt nicht 16%, sondern 14,1% N. Gehen wir hiervon aus und machen wir ferner von den schon vor langem veröffentlichten Analysen Gebrauch, so finden wir (C = 75,12):

Digitized by Google

Protein mit S^2O^2 aus Eiweiß:

		reducirt um	OS^2O^2
C	53,7	53,7	54,9
H	6,9	6,9	7,0
N	14,4	14,4	14,7
O	23,6	22,9	23,4
S	1,4		
	100,0	100,0	100,0

Eiweiß (Phyſ. Chemie pag. 326). Den Phosphor, der hier in ſo kleiner Menge vorkommt, laſſe ich jetzt unberückſichtigt, werde ihn aber ſpäter in Rechnung bringen.

		reducirt um	SN^2H^4
C	53,6	53,6	55,1
H	7,0	6,9	7,0
N	15,7	14,5	14,9
O	22,3	22,3	23,0
S	1,4		
	100,0	97,3	100,0.

Aus ſolchen Verbindungen könnte der Schluß, daß der Schwefel als Sulphamid darin vorkommt, als ſehr ſchwankend erſcheinen. Wir haben jedoch andere.

Kuhnägel (Phyſ. Chemie pag. 564)

		reducirt um	SN^2H^4
C	50,2	50,2	55,2
H	6,8	6,3	6,9
N	17,3	13,3	14,7
O	21,1	21,1	23,2
S	4,6		
	100,0	90,9	100,0.

Immer tritt dieſelbe Gruppe daraus zum Vorſchein.

Digitized by Google

In Fibrin und Legumin findet man eine andere, die nur durch Sauerstoff von der genannten verschieden ist.

Fibrin (Scheick Onderz., Deel III. pag. 470)

		reducirt um	SN^2H^4
C	52,7	52,7	53,8
H	6,9	6,8	6,9
N	15,5	14,6	14,9
O	23,9	23,9	24,4
S	1,0		
	100,0	98,0	100,0.

Ich erwähne dies Wenige für jetzt ohne nähere Beleuchtung, werde aber in meiner nächsten Abhandlung ausführlich auf diesen Gegenstand zurückkommen; ich werde daselbst gleichfalls die früheren Untersuchungen über die Proteinverbindungen an der hier mitgetheilten Entdeckung prüfen, woraus es klar werden wird, daß der Schwefel und Phosphor als Sulphamid und Phosphamid darin vorkommen. Dadurch wird die Formel für Protein ebensowohl eine Aenderung erleiden müssen, als die aller bis heute untersuchten Körper dieser Reihe; allein diese Abänderung wird uns einen Schritt näher zur Wahrheit bringen. Ich hoffe also, daß in diesen dunklen Theil der Wissenschaft allmälig ein wenig Licht gebracht werden wird.

Die Verbindungen der Cl^2O^3 mit Proteinverbindungen können SN^2H^4 oder S^2O^2 enthalten, je nachdem die Einwirkung des Chlors kürzer oder länger fortgedauert hat. Aber jedenfalls sind die Schwefelbestimmungen Kemp's unrichtig (Annalen, October 1846, S. 104). — Ich werde den Beweis liefern, daß sie nicht 1,5% S enthalten kann und ich kann die Schwefelmenge für Eiweiß auf ½, für Fibrin auf ¼ von 1,5% zurückführen.

Digitized by Google

Digitized by Google

Ueber Galle

von

G. J. Mulder.

Wenn ich es wage, Einiges über eine der wichtigsten Secretionsflüssigkeiten des thierischen Organismus mitzutheilen, so weiß ich nicht, was ich mehr hervorheben soll: die Beschwerden, die mit dieser Untersuchung verknüpft sind, oder die Schwierigkeit in der Wahl der Mittel, zu einer genauen Kenntniß der Galle zu gelangen. Von Beidem tief durchdrungen, als ich diesen Gegenstand für meine physiologische Chemie zu bearbeiten begann, habe ich im Laufe der Untersuchung selbst hinlängliche Gelegenheit gehabt, mir Beides lebendig zu erhalten. Es ist mir keine mühvollere Untersuchung bekannt, als die der Galle, wenn man dieselbe in dem Zustand, wie sie im Thier selbst vorkommt, zu kennen verlangt, oder wenigstens so, wie sie bei Säugthieren in den Darmkanal entleert wird. Einerseits ist der Inhalt der einen Gallenblase merklich von dem einer andern verschieden, während andrerseits bei Anwendung einfacher Scheidungsmittel, die eigentlich darzustellenden Stoffe sich fortwährend zersetzen und in neue Substanzen verwandeln, ein einmaliges Verdampfen zur Trockne ist selbst zuweilen im Stande, eine völlige Veränderung der Galle zu bewirken.

Ich halte es für überflüssig, eine geschichtliche Darstellung der Gallenuntersuchungen vorausgehen zu lassen, wie dies Pflicht einer

Digitized by Google

jeden unpartheiischen Untersuchung wäre, da man in der Abhandlung von Platner „über die Natur und den Nutzen der Galle, Heidelberg 1845" zusammengestellt findet, was bis zu jener Zeit davon bekannt war, weßhalb ich hierauf verweise. Die Untersuchung über Galle von Berzelius ist in seinem Lehrbuche sowohl als in dem Artikel über Galle in den Annalen der Chemie und Pharm. 1842, enthalten. Diese letzten Untersuchungen sind es, die mich auf die Spur geleitet und mich darauf erhalten haben. Es sind Musteruntersuchungen und für den Wahrheitsliebenden Anlaß zur beständigen Bewunderung des einzigen Talentes dieses großen Mannes. Ist demnach in dem Nachstehenden etwas Gutes, so gebührt Berzelius die Ehre davon, denn ohne seine meisterhafte Analyse der Galle würde ich wahrscheinlich nicht im Stande gewesen sein, über diese Finsterniß viel Licht zu verbreiten. Alles was Berzelius über Galle geschrieben, habe ich nicht anders als vollkommen bestätigt gefunden, und Jeder, der diese Substanz unbefangen untersucht, wird dasselbe erkennen. Es kommt in der Galle ein Mutterstoff vieler Zersetzungsprodukte vor, er ist von Berzelius Bilin genannt worden, und ist der ursprüngliche Gallenstoff, indifferent, verbindet sich nicht mit Basen, ist fest, jedoch nicht krystallisirbar, von bittersüßem Geschmack, in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether fast unlöslich. Aus diesem Mutterstoff entwickeln sich harzartige Körper, die jedoch saure Eigenschaften haben: Fellinsäure, Cholinsäure, Dyslysin, Fellansäure, Cholansäure, Cholsäure, alle weiße, pulverförmige in Wasser unvollkommen oder gar nicht lösliche, in Alkohol und Aether meistens lösliche Stoffe, während endlich auch Taurin und Ammoniak, also zusammen 8 verschiedene Stoffe, aus Bilin unter verschiedenen Umständen zum Vorschein kommen.

Diese Metamorphose des Bilins fängt schon in dem Thiere selbst in der Gallblase an und geht außerhalb des Körpers so lange fort, bis alles Bilin vollkommen zersetzt ist. Galle, sowie sie frisch

Digitized by Google

aus der Gallblaſe kommt, iſt deßhalb ſchon ein Gemenge oder eine Verbindung von Bilin mit Fellinſäure u. ſ. w. und mit dieſem Gemenge ſind Fette, Seifen, Farbſtoffe, Phosphate, Sulfate, Chlorüren, verbunden.

Es iſt bekannt, daß alles dies, was von Berzelius ſelbſt, von Thenard und von Gmelin früher verbreitet und von Berzelius ſpäter ſo ſehr ausgearbeitet worden, verkannt wurde und man der durch thieriſche Kohle entfärbten Galle, kurzweg den Namen choleinſaure Soda gegeben hat:

$$C^{44}\ H^{70}\ N^{2}\ O^{12}\ Na\ O.$$

Von Bilin durfte nicht mehr geſprochen werden; die Galle mußte vollſtändig mit sub acetas Plumbi präcipitirt werden, und die ganze Reihe der von Berzelius beſchriebenen Körper, mußten Zerſetzungsprodukte des choleinſauren Salzes genannt werden, eines Stoffes, der nach Berzelius ſelbſt ſchon ein Zerſetzungsprodukt genannt werden muß, nämlich Bilifellinſäure in unreinem Zuſtande, alſo beſtehend hauptſächlich aus Bilin und einem ſeiner Zerſetzungsprodukte: Fellinſäure.

Hierdurch iſt die Geſchichte der Galle gegenwärtig in den Schriften der heutigen Zeit ſo dargeſtellt, als gehörten dieſe Schriften nicht in das jetzige Jahrhundert, ſondern in ein früheres. Während es der Zweck der Wiſſenſchaft iſt, die Zuſammengeſetztheit der Compoſita nachzuweiſen, Miſchungsprodukte aus der Wiſſenſchaft zu räumen und reine Stoffe an deren Stelle zu ſetzen, hat man das, was Berzelius als Gemenge nachgewieſen, wieder zuſammengefaßt und als ein Ganzes betrachtet.

Mein Zweck kann keineswegs ſein, ein Urtheil über die Arbeit von Berzelius auszuſprechen oder dieſelbe nach ihrem Werthe zu richten. Jeder, der einfache Wahrheit faſſen kann, der die Ruhe zu würdigen weiß, mit welcher der große Mann gewöhnt iſt, ſeine Forſchungen anzuſtellen, muß ſchon im Voraus großes Vertrauen zu ſeiner Gallenanalyſe hegen. Ich meiner Seits habe

Digitized by Google

bei dieſer Unterſuchung erſtaunen müſſen, daß Jemand ein Wort dagegen einwenden konnte. Vielleicht iſt niemals eine gemengtere Subſtanz, als abgedampfte, durch thieriſche Kohle entfärbte, mit Aether ausgezogene Galle der Elementaranalyſe unterworfen worden, als die ſogenannte choleinſaure Soda, wie deutlich aus Berzelius Arbeit hervortritt.

Jeder wird natürlich finden, daß ich mit einigem Widerwillen mein Reſultat bekannt mache. Was Berzelius über Galle ſchrieb, wurde einfach überſchrieen; was wird nun meine Arbeit für Nutzen bringen, die nichts Anderes enthält als eine gänzliche Beſtätigung des Werkes des einzigen Mannes?

Ich wiederhole inzwiſchen, was ich früher ſagte: daß ich für ein anderes Publikum ſchreibe, als für Leute, die die Wiſſenſchaft als Mittel gebrauchen, um ihre Selbſtſucht zu nähren.

Indem die Gallanalyſe von Berzelius den Weg zur Kenntniß der Natur der Galle bahnt, unterſtützt die reiche Kenntniß, die wir von der Zuſammenſetzung einiger ihrer Zerſetzungsprodukte haben, die Schlüſſe, die aus der Analyſe von Berzelius gezogen werden können. Beſonders hat die Entdeckung des Schwefelgehaltes des Taurin von Redtenbacher neues Licht über das Ganze verbreitet; aber es haben auch die Analyſen von Demarcay, Theyer und Schloſſer — Kemp, von Gorup Beſanez (Unterſ. über Galle, Erlangen 1846), von Platner das Ihrige dazu beigetragen, der Wahrheit näher zu kommen.

Weit entfernt alſo, alle jene Arbeiten zu verwerfen, bekenne ich, daß ich darin ſo viel gefunden habe, was die Unterſuchung erleichterte, daß ich glaube gegen ſie die größte Verpflichtung zu haben, wenn auch meine Reſultate von denen der letztgenannten Chemiker verſchieden ſind, wie dies meiſtens der Fall iſt.

Es blieb nun zu wählen, welcher Weg bei dieſer Unterſuchung, die durch ſo viele Männer vorbereitet iſt, einzuſchlagen ſei. Ich wählte die Analyſe mit Bleiſalzen, um dadurch die Gallſubſtanzen

Digitized by Google

so wenig als möglich äußeren Einflüssen auszusetzen, ich präcipitirte dieselbe Galle nach einander mit acetas plumbi neuter, acplumbi basicus, acetas plumbi basicus und ammonia und erhielt dadurch 3 Niederschläge, deren jeder für sich untersucht wurde; zuerst ohne weitere Behandlung, sodann nach vorgenommener Reinigung. Diese Versuche wurden deßhalb mit den unreinen Stoffen angestellt, um die Genauigkeit früherer Analysen von Demarcay, Theyer und Schlosser und Anderen, zu prüfen. Bei dem Gebrauch dieser Präcipitirmittel in der wässerigen Gallenlösung, oder in wasserhaltigen alkoholischen Lösungen, wurde die frische Galle unmittelbar in Alkohol gegossen und die nicht ganz frische getrocknet, in Alkohol gelöst, mit thierischer Kohle entfärbt, abgedampft, mit Aether ausgezogen, in Alkohol gelöst, und vor dem Präcipitiren mit den eben erwähnten Bleisalzen in Wasser mit einer alkoholischen Lösung von acetas plumbi neuter ein Niederschlag von Chlorblei, schwefelsaurem und phosphorsaurem Bleioxyd, auch von kohlensaurem Blei, von Chlorverbindungen, schwefelsauren, phosphorsauren, kohlensauren alkalischen Salzen der Galle, erzeugt.

Die Wichtigkeit dieser vorausgehenden Reinigung der alkoholischen Lösung der durch Aether ausgezogenen und entfärbten Galle mit einer alkoholischen Auflösung von acetas plumbi neuter habe ich durch die Erfahrung kennen gelernt und erhielt bei einer der ersten Untersuchungen, bei der ich dieselbe unterlassen, Resultate, die ebensowenig die Wahrheit ausdrückten, als irgend eine von allen Analysen, die bis heute von der sogenannten Choleinsäure gemacht wurden. Hauptsächlich macht das Chlorblei die ganze Analyse ungenau, weil dasselbe flüchtig ist, und deßhalb der unverbrennbare Rückstand, wonach das Resultat der Analyse des verbrennbaren Theils eines Bleisalzes berechnet werden muß, zu gering ausgefallen ist. Auch das kohlensaure Blei verursacht auf das Resultat der Analysen einen störenden Einfluß.

Durch das Präcipitiren einer alkoholischen Gallauflösung

Digitized by Google

mit einer alkoholiſchen Auflöſung von acetas plumbi entfernt man, obgleich nicht vollkommen, zu gleicher Zeit einen Theil der fetten Säuren, die nicht von Aether aufgelöſt wurden.

Es iſt jedoch unmöglich hierdurch alle Schwefelſäure, Phosphorſäure und alles Chlor zu entfernen, wohl das kohlenſaure Bleioxyd. Schwefelſaures, phosphorſaures Bleioxyd, Chlorblei ſind in Alkohol unlöslich, aber nicht in einer alkoholiſchen Gallauflöſung; ſelbſt abſoluter Alkohol läßt ſie ſelbſt nicht ganz unaufgelöſt; am meiſten bleibt noch Chlorblei unlöslich zurück, ſo daß man dies als davon entfernt in Rechnung bringen kann; keineswegs aber das ſchwefelſaure und phosphorſaure Bleioxyd, Salze von 2 Säuren, die beide in der Galle vorkommen und die in ihr nicht verkannt werden können.

Dieſen beiden Säuren iſt es dann auch theilweiſe zuzuſchreiben, daß Theyer und Schloſſer Quantitäten Bleioxyd in den Bleiſalzen der ſogenannten Choleinſäure gefunden haben, die nicht damit verbindbar ſind, z. B. 37, 06 — 36, 93 und 43, 19 — 43, 09 unverbrennbarer Rückſtand, der großen Theils aus ſchwefelſaurem und phosphorſaurem Bleioxyd, beſtanden haben muß, oder auch aus Bleioxyd von kohlenſaurem Bleioxyd das durch die Kohlenſäure der Luft ſo leicht in den baſiſchen von ihnen unterſuchten Salzen gebildet wird, wie wir ſogleich nachher ſehen werden. Ebenſo iſt die Sodamenge, die ſie in der natürlichen Galle annehmen, oder die ſie bei wechſelſeitiger Zerſetzung des Bleiſalzes und kohlenſauren Natrons erhalten haben 6, 08 — 6, 30 — 6, 95 — 6, 68 — 6, 41 viel zu groß und es beſtand dieſelbe zum Theil aus ſchwefelſaurem und kohlenſaurem Natron.

Schlägt man die mit thieriſcher Kohle entfärbte und mit Aether ausgezogne Galle mit ac. plumbi neuter oder mit subacetas plumbi nieder, wäſcht man den Niederſchlag aus und zieht dann mit Alkohol aus, ſo nimmt letzterer eine gewiſſe Menge ſchwefelſauren und phosphorſauren Bleioxydes mit in Löſung.

Digitized by Google

Leitet man nun H^2S in die alkoholische Flüssigkeit und filtrirt das niedergeschlagene Pb S ab, so wird die alkoholische Flüssigkeit freie Schwefelsäure und freie Phosphorsäure enthalten, die nun beim Verdampfen des Alkohols zersetzend auf das Bilin einwirken müssen und ebenso eine gewisse Menge Felinsäure, Cholinsäure und Dyslysin erzeugen müssen, wie wenn man Galle absichtlich mit einer Säure erhitzt. — Der nach dem Verdampfen des Alkohols zurückbleibende organische Stoff ist deßhalb schon nicht mehr mit dem ursprünglichen identisch, und war der ursprüngliche wirklich ein eigenthümlicher Körper und kein Gemenge, so wird er nach dem Verdampfen nothwendig zu einem Gemenge geworden sein. Es ist ja in Bezug auf das Resultat gleichgültig, ob man absichtlich Galle mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure verdampft, oder ob diese Säuren zufällig darin vorhanden sind.

Ferner muß ich bemerken, daß keines der durch die Analyse der sogenannten Choleinsäure erhaltenen Resultate, von Kemp, Enderlin, Demarcay, Dúmas, Theyer und Schlosser, Zahlen geliefert haben, die die Wahrheit ausdrücken können, weil genannte Forscher ihre Substanz bei 100° getrocknet haben und es unmöglich ist, dieselbe bei jener Temperatur trocken zu erhalten. Dadurch werden die Resultate ganz ungenau in Bezug auf den Kohlenstoffgehalt, dessen Mittel 2 à 3 % höher ist; aber auch in Bezug auf den Wasserstoff, weil bei dem Auspumpen der erwärmten Verbrennungsröhre, wobei die Temperatur höher als 100° ist, Wasser aus der Substanz ausgetrieben wird, dessen Quantität nicht bestimmt werden kann*). Allein es gibt noch eine andere

*) Eine der Ursachen, warum in vielen der früheren Analysen der sogenannten choleinsauren Salze, oder der Choleinsäure selbst weniger Wasserstoff erhalten wurde, als wirklich darin vorkommt, während von den Untersuchern sehr wasserhaltige, nur bei 100° getrocknete Substanzen verbrannt wurden, ist folgende. Der organische Stoff ist mit Was-

Digitized by Google

wichtigere Urſache der Verſchiedenheit; die Stoffe, die in der Galle gefunden werden, ſind verſchiedenartig, wie die folgenden Verſuche beſtätigen werden, und wie dies in den analytiſchen Reſultaten von Berzelius klar vorliegt, ſo daß man für keine Subſtanz vielleicht mit weniger Recht eine Formel conſtruiren dürfte, als für die Galle. Ich will ein Beiſpiel von dem Einfluß des ſchwierigen Trocknens dieſer Subſtanzen und zugleich von der Veränderlichkeit der Zuſammenſetzung dieſes ſogenannten Gallſtoffs anführen, ein Beiſpiel, aus welchem man ſehen wird, daß es unmöglich iſt, auf dem eingeſchlagenen Weg aus der friſchen Galle ein genaues Reſultat zu erhalten.

Ein Bleiſalz von vollkommen friſcher Galle, die unmittelbar und noch warm aus dem Thier genommen und ſogleich verarbeitet worden, erhalten mit sub-acetas plumbi, wurde, nachdem es zuerſt mit acetas plumbi neuter vom Fette und andern Beimengungen gereinigt worden, mit Alkohol ausgezogen und der Alkohol verdampft. Hierdurch wurde ungefähr das erhalten, was die frühern Unterſucher choleinſaures Bleioxyd genannt haben.

Eine gewiſſe Menge dieſes Salzes wurde nicht im Waſſerbade, ſondern in einem trocknen Luftſtrom bei 100° getrocknet. Nachdem dieſe Maſſe nichts mehr verlor, wog ſie 4,367. Bis 130° erwärmt, fing wieder Waſſer zu verdampfen an, in einer Stunde 0,042, in der darauf folgenden Stunde bei 135° verlor ſie eine

---

ſer gewogen in die Verbrennungsröhren gethan worden; es ſeien z. B. 0,500 trockne Subſtanz und 0,020 Waſſer, alſo zuſammen 0,520 angewendet worden. Wenn nun die Verbrennungsröhren vor dem Verſuch mit warmen Sand von 100°, bis 120° oder 130° umgeben waren, und luftleer gepumpt worden waren, ſo hat man von dieſen 0,020 mehr oder weniger, vielleicht gar Alles auspumpen müſſen. Der Theiler blieb indeſſen 0,520 und dem bei der Analyſe aufgefangenen Waſſer fehlten die 0,020 ganz oder zum Theil. — Daher kommt es, daß man ſchwerlich einen Körper finden wird, deſſen Analyſen ſolch einen Unterſchied in Waſſerſtoffgehalt von 8,51 bis 9,41 geliefert haben, als die ſogenannte Choleinſäure.

Digitized by Google

neue Menge von 0,012, in der dritten Stunde noch 0,010 und in der vierten Stunde bei 140° 0,012; also zusammen 0,076 von 100° bis 140°. — In der fünften Stunde verlor die Substanz bei 170° noch 0,010, also zusammen 0,086. Diese Substanz färbte sich nicht dunkler, es entwickelte sich weder eine Säure, noch Ammoniak, denn Dahliapapier, da in das Trockenröhrchen gesteckt, wo das verdampfende Wasser entwich, blieb unverändert.

Deßhalb verloren 4,367 dieses Bleisalzes von 100° — 170° — 0,086 Wasser, das ist ungefähr 2%. Aus den meisten frischen Gallen sind jedoch übereinstimmende Bleisalze viel leichter zu trocknen, z. B. bei 130° — 140°, übrigens gelingt dies nie bei 100°.

Die Zusammensetzung dieses Bleisalzes war folgende: N ist nicht bestimmt.

1) 1,189 gab 0,371 PbO und Pb, wovon 0,049 Pb; indessen war eine erstaunliche Menge schwefelsauern Bleioxyds damit vermengt, worüber sogleich das Nähere.

2) 1,614 gab 0,495 PbO und Pb, davon 0,137 Pb.

	I.	II.
Bleioxyd u. s. w.	31,5	31,3
Gallstoff	68,5	68,7
	100,0	100,0.

0,786, worin 0,539 organischer Substanz, gab 1,359 CO^2 und 0,467 H^2O.

Dies gibt für die organische Substanz, der Wasserverlust bei 100° berechnet*): C = 75,12.

	Bei 170°	bei 100°
C	68,85	66,40
H	9,62	9,68.

So befremdend nun auch diese erstaunlich große Differenz

*) 0,786 werden nun bei 100°, 0,802, worin 0,559 organische Substanz und Wasser. Diese geben 1,359 CO^2 und 0,467 + 0,016 = 0,483 H^2O.

Digitized by Google

ſcheinen mag, die zwiſchen dieſen Reſultaten und denen beſteht, welche frühere Unterſucher bei dem ſogenannten choleinſauren Bleioxyd erlangt, ſo leicht iſt dieſelbe zu erklären. Nämlich durch den großen Waſſerverluſt über 100° mußte C größer werden. Allein auch bei 100° getrocknet iſt C noch 66,40 und H 9,68, alſo viel größer als in einer der frühern Unterſuchungen. Die Urſache hiervon iſt dieſe:

Je friſcher die Galle iſt, je weniger man ſie verarbeitet, deſto mehr Bilin enthält das Bleiſalz. In Bilin iſt nun Schwefel. Die 31,5 % ſind daher zum Theil ſchwefelſaures Bleioxyd, herrührend aus dem oxydirten Schwefel des Bilins, zum Theil war Pb Schwefelblei und C 66,40 iſt alſo nicht der Kohlenſtoffgehalt in 100 Theilen des organiſchen Stoffes, ſondern in ſo viel mehr als 100, als aus dem Schwefel des Bilins ſchwefelſaures Blei und Schwefelblei entſtanden iſt und anſtatt PbO abgezogen wurde.

Wird nun der Theiler hierdurch kleiner, und demzufolge der Kohlenſtoff- und Waſſerſtoffgehalt größer, ſo wird wegen des Waſſergehaltes der bei 100° getrockneten Bleiſalze der Kohlenſtoffgehalt wieder niedriger.

Verfährt man auf dieſe Weiſe, ſo findet allerdings eine gewiſſe Compenſation Statt, allein jede Uebereinſtimmung kommt doch eigentlich auf Zufall an. Die Reſultate der genannten Analyſen müſſen alſo verworfen werden, ebenſo wie diejenigen, wobei man friſche Galle, das iſt eine ſehr bilinreiche und demnach ſehr ſchwefelreiche Subſtanz in Verbindung mit Bleioxyd unterſucht hat.

Dampft man friſche Galle zur Trockene ab, ſo wird dadurch ein großer Theil des Bilins zerſetzt, das ſeinen Schwefel als Taurin verliert. Ein Bleiſalz aus zur Trockene abgedampfter, mit thieriſcher Kohle entfärbter, und mit Aether ausgezogener Galle (ſogenannter choleinſaurer Soda) bereitet, gibt jetzt beim Verbrennen viel weniger ſchwefelſaures Bleioxyd und der Theiler für C, H und N wird jetzt nicht um ſo Vieles kleiner.

Digitized by Google

Aber auch jetzt hat man keine Galle mehr, sondern eine sehr metamorphosirte Galle. Ich habe mehrmals die organischen Stoffe aus frischer Galle durch langes Trocknen bei 98° — 99°, also unter dem Kochpunkt des Wassers, größtentheils in Wasser unlöslich werden sehen; bei andern blieb immer ein Theil unlöslich zurück, und bliebe auch alles auflöslich, so würde man noch viel Taurin ausziehen können, wenn die Galle zur Trockne eingedampft worden wäre, was bei vorher nicht getrockneter, sondern unmittelbar mit sub-acetas plumbi präcipitirter Galle viel weniger möglich ist. Das Taurin nun ist ein Zersetzungsprodukt des Bilins und die getrocknete Galle deßhalb nicht mehr mit ursprünglicher Galle identisch.

Erwähntes Bleisalz kann näher bestätigen, was ich vom Schwefel des Bilins, der beim Verbrennen schwefelsaures Bleioxyd gebildet, gesagt habe. Als nämlich der organische Stoff auf eine andere Basis übertragen wurde, die beim Verbrennen es zuließ, MO abzuziehen und nicht SO^3 MO, so mußte er dadurch weniger C und H liefern, während es doch ungefähr derselbe war, wie der in dem Bleisalze enthaltene. Ungefähr sage ich, denn vollkommen derselbe war er nicht.

Dieses Bleisalz wurde nämlich in Alkohol aufgelöst und durch H^2S zersetzt, abfiltrirt u. s. w. eingedampft und der Rückstand bei gewöhnlicher Temperatur in Barytwasser aufgelöst, filtrirt, Kohlensäure durch die Lösung geleitet, erwärmt, wieder filtrirt, eingedampft und getrocknet. Bei 130° war diese Verbindung, nach sehr langem Trocknen, wasserfrei. 0,895 gab 0,194 SO^3, BaO, worüber gleichfalls weiter unten das Nähere.

0,935, worin 0,802 organische Substanz, gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 1,872 CO^2 und 0,630 H^2O, dies gibt C = 75,12.

C 63,96
H 8,73.

Digitized by Google

Dies Beiſpiel mag genügen, zu zeigen, daß man weder die Gallſtoffe noch die Bleiſalze, noch irgend eine andre Verbindung derſelben, bei 100° zur Analyſe anwenden kann, daß man es ferner mit einem Gemenge zu thun hat. Durch den Baryt waren — wie wir dies nachher anführen werden — ſehr kohlenſtoff- und waſſerſtoffreiche Körper in Waſſer unlöslich geworden, und es konnte deßhalb das Bleiſalz und das Barytſalz unmöglich daſſelbe Reſultat geben, aber auch der Schwefel des Bilins mußte bei der Beſtimmung der Baſis einen ganz andern Einfluß auf C und H ausüben.

Sowohl dem Trocknen, als der ungleichartigen Beſchaffenheit des Gemenges, das man bisher der Analyſe unterworfen, als auch dem Ueberſehen des Schwefelgehaltes des Bilins iſt theils die Verſchiedenheit, theils eine gewiſſe, wiewohl entfernte Uebereinſtimmung zuzuſchreiben, die jene Unterſuchungen geliefert haben; Unterſuchungen, die — ich will dies nochmals ausdrücklich anerkannt wiſſen — nichtsdeſtoweniger ſehr verdienſtlich ſind, weil ſie das Ihrige dazu beigetragen, der Wahrheit näher zu kommen.

Zu den angeführten Urſachen von Unterſchieden und Uebereinſtimmungen der Analyſen der ſogenannten Cholеinſäure geſellen ſich noch andere. Nämlich die Präexiſtenz von Taurin in der Galle. Ich werde ſpäter die Frage behandeln, ob Taurin in der Galle nicht auch ein urſprünglicher Stoff ſei, oder ob es allein bei der Metamorphoſe des Bilins erzeugt werde. Aber ſicher iſt es, daß man in vollkommen friſcher Galle, in ſolcher, die man, unmittelbar aus dem Thier erhalten, in Alkohol laufen ließ, Taurin in reichlicher Menge findet.

Es iſt unmöglich, das in Alkohol unlösliche Taurin dadurch abzuſcheiden, daß man getrocknete Galle in gewöhnlichem Alkohol von 30° Pharmacop. belgica auflöſe; denn Taurin wird wohl von Alkohol nicht aufgelöſt, aber reichlich von einer alkoholiſchen Gallauflöſung. Abſoluter Alkohol läßt es jedoch ungelöſt zurück.

Digitized by Google

Da nun Taurin besteht aus (Redtenbacher in Annalen der Chemie und Pharmacie, Febr. 1846, S. 173):

C	4	19,2
H	14	5,6
N	2	11,2
O	6	38,4
S	2	25,6

so muß von Galle, wenn Taurin zugegen ist — und dies ist es zuweilen in sehr großer Quantität — der Kohlenstoff zu niedrig, der Wasserstoff zu niedrig und der Stickstoff zu hoch ausfallen.

Alles das wird hinreichend sein, um zu zeigen, daß wir bis jetzt leider keine Analysen der Galle besitzen. — Was Choleinsäure oder choleinsaure Soda genannt wurde, ist ein Gemenge.

Ein Grund für die Unrichtigkeit, aus den angestellten Analysen auf eine Zusammensetzung der Galle zu schließen, die durch die Formel $C^{44} H^{72} O^{13} N^2$ ausgedrückt wird, muß darin gesucht werden, daß das Bilin, oder der sich stets metamorphosirende Bestandtheil, der der Mutterstoff von 8 Substanzen ist, Schwefel enthält und denselben zur Bildung von Taurin abgibt. Dieser Schwefelgehalt der sogenannten Choleinsäure ist nicht zu verkennen; je nachdem verschiedene Quantitäten Bilin darin vorkommen, verändert sich derselbe und wäre kein anderer Beweis für die herrliche Entdeckung des Bilins von Berzelius anzuführen, so würde darüber dieser Schwefelgehalt einen entscheidenden Ausspruch thun. In frischer Galle, die von Taurin gereinigt, ist Schwefel enthalten, während in keinem ihrer Zersetzungsprodukte außer in Taurin Schwefel angetroffen wird. Dieser Schwefel muß also in die Formel aufgenommen werden.

Alle Raisonnements, die über Galle gehalten, sind demnach verfallen, weil Schwefel in der sogenannten Choleinsäure vorkommt und die Gegenwart von Taurin in frischer Galle außerhalb der Choleinsäure einen Fingerzeig gibt für eine gleiche Me-

Digitized by Google

tamorpoſe der Galle im Thiere ſelbſt, wie eine ſolche zu Stande kommt, wenn ſogenannte choleinſaure Soda mit Salzſäure zerſetzt wird.

Es gibt ſomit auch keine Choleinſäure und es muß dieſer Name aus der Wiſſenſchaft geſtrichen werden. Entfärbte und von Fetten befreite Galle iſt keine choleinſaure Soda, ſondern theils ein Gemenge, theils eine Verbindung von wenigſtens drei Körpern in ſehr verſchiedenen Verhältniſſen, von Körpern, wovon zwei aus CHO beſtehen und wovon der dritte CHNOS enthält.

Es gibt Blei- und Barytſalze von Subſtanzen, die in der Galle vorhanden — vorzüglich von Verbindungen, die reich an Bilin ſind — die erſt bei 170° waſſerfrei ſind, während andere bei 130° nach lange fortgeſetztem Trocknen, waſſerfrei zu erhalten ſind. Auch hiervon kann die Verſchiedenheit der Reſultate abgeleitet werden.

Zur Vergleichung will ich die Reſultate der frühern Unterſuchungen der ſogenannten choleinſauren Verbindungen hier mittheilen.

Durch thieriſche Kohle entfärbte, mit Aether ausgezogene Galle (C = 76,437).

	Kemp			Enderlin
C	58,46	58,46	59,9	58,28
H	8,30	8,81	8,9	9,20
N	3,70	4,21		
O	22,64	25,76		
NaO	6,53	6,34		
Cl^2Na	0,37	0,54		

(C = 75,85).

	Theyer und Schloſſer.		
C	58,00	58,49	59,48
H	8,09	8,48	8,47
N	3,62		

Digitized by Google

O	20,65
NaO	6,08
Cl^2Na	3,56.

Von einem Niederschlag aus gereinigter Galle mit sub-acetas plumbi mit Alkohol ausgezogen und der Alkohol hernach verdampft, erhielten Theyer und Schlosser für die Zusammensetzung des Rückstandes;

C	40,78	40,81
H	5,92	5,98
N	2,29	
O	13,95	
PbO	37,06	36,93.

Dieses mit kohlensaurem Natron zersetzt, die Auflösung ausgedampft, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen, eingedampft und analysirt gab ihnen:

Galle		I	II
C	60,14	60,12	59,60
H	8,38	8,62	8,60
N	3,76	3,32	3,30
O	21,43	20,99	21,82
NaO	6,30	6,95	6,68.

Es schien hieraus, in Vergleichung mit der Galle, worin einfach das Kochsalz der vorhergehenden Analyse zu 3,56% berechnet war, daß dieser letztere Körper und Galle identisch waren, und doch wird es deutlich werden, daß dies unrichtig geschlossen ist. Es kommt in der Galle ein Stoff vor, der sich nicht mit Basen verbindet, und ist die Uebereinstimmung zwischen Galle und diesem Sodasalz, das indessen zuviel Soda gegeben hat, nur scheinbar, nicht wirklich. Außerdem stimmt die Menge Kochsalz, die in einem Versuch zehnmal größer ausfiel, schlecht mit der Analyse von Kemp.

Aus dem Bleisalz, mit H^2S zersetzt, erhielten Theyer und

Digitized by Google

Schlosser eine Substanz, die sie für rein hielten, von folgender Zusammensetzung:

C	63,70	63,76
H	8,44	8,50
N	3,97	3,45
O	23,49	23,29.

Demarcay und Dumas erhielten davon folgende Resultate:

	Demarcay.		Dumas.	
C	63,82	63,71	63,75	63,5
H	9,05	8,82	8,85	9,3
N	3,35	3,26		3,3
O	23,78	24,21		23,9.

Bei der Berechnung für 100 Theile organischer Substanz aus den Bleisalzen III. und IV., aus der Galle II. und der Sodaverbindung I., von Theyer und Schlosser analysirt, erhält man:

	I.	II.	III.	IV.
C	64,73	64,61	64,79	65,05
H	9,38	9,26	9,41	9,21
N	4,01	3,57	3,64	
O	21,88	22,56	22,16	

Aus all diesen Analysen glaubt man jetzt den Schluß ziehen zu können, daß die freie Choleinsäure bestand aus $C^{44} H^{72} N^2 O^{13}$ und die an Basen gebundene aus $C^{44} H^{70} N^2 O^{12}$.

Es kann bei diesem Sachbestande Niemand behaupten, daß unsere Kenntniß über Galle eine gewisse Vollkommenheit erlangt, und am allerwenigsten kann man den Schlüssen beistimmen, die man aus den mitgetheilten Versuchen gezogen, nämlich daß die Galle nur eine Substanz sei, und alles Uebrige eine fremde Beimischung, gleichsam eine Verunreinigung, die durch Kohle entfernt werden mußte.

Die analytischen Resultate von Theyer und Schlosser,

Digitized by Google

die — wie aus der Untersuchung hervorgeht (Ann. d. Chemie u. Pharmac., Bd. 48, S. 77 und Bd. 50, S. 235) — mit Sorgfalt gesucht sind, ließen nämlich eine große Lücke offen. Aus einem Bleisalze erhielten sie einen organischen Stoff, der bei 100° getrocknet, lieferte:

63,70 à 63,98 C
8,50 à 8,84 H
3,45 à 3,97 N

während für denselben organischen Stoff in Verbindung mit Bleioxyd analysirt und bei 100° getrocknet, erhalten wurde:

65,07 à 64,58 C
9,08 à 9,50 H
3,57 à 3,71 N.

Der Kohlenstoff ist in dem Bleisalze höher, als er bei Wasserverlust sein darf, aber auch der Wasserstoff ist höher und zwar um eine Quantität, die in zwei Versuchen ein ganzes % ausmacht, nämlich in dem Stoff des Bleisalzes 9,5 in der freien Substanz 8,50. Es ist wahr, zwei andere Resultate nähern sich einander in ihren äußersten Schwankungen, nämlich der Wasserstoff in der Bleiverbindung 9,08 und in der freien Substanz 8,84 %, allein diese letztere Zahl ist nur einmal erhalten, dagegen zweimal 8,58 und 8,50.

Fügen wir hier bei, daß Dumas 9,3 % H erhalten bei der Analyse derselben freien Substanz, und Demarcay davon 8,85 — 8,82 und 9,05 erhält, so muß man zugestehen, daß entweder niemals ein Körper so nachlässig analysirt wurde, wie der Gallstoff, oder daß man mit sehr verschiedenartigen Substanzen gearbeitet hat.

Was den eben besprochenen Fehler beim Trocknen bei 100° anbetrifft, so ist derselbe von wichtigem Einfluß auf die Zusammensetzung, die aus den Analysen erschlossen werden darf. In den genannten Bleisalzen bleibt bei 100° noch 2 % Wasser zurück,

Digitized by Google

das bei sehr langem Trocknen in einem trocknen Luftstrom bei höherer Temperatur ausgetrieben werden kann; leiten wir hiernach das Mittelresultat von Theyer und Schlosser ab, so finden wir, daß sie (C = 75,8) für die organische Substanz in der Bleiverbindung ungefähr gefunden haben:

C 66 à 65,5 %
H 9,2 à 9,0.

Hiermit kann also unmöglich der organische Gallstoff übereinstimmen, den sie aus einem andern Bleisalze abgeschieden und für sich analysirt hatten, und in welchem viel mehr Wasser bei 100° zurückgeblieben sein muß.

C 63,98 à 63,70
H 8,84 à 8,50 à 8,58.

Und was man auch einwenden möge: wer für den letzteren Stoff $C^{44}H^{72}N^2O^{13}$ und für den erstern $C^{44}H^{70}N^2O^{12}$ berechnet, dem ist es nicht darum zu thun, das auszudrücken, was er gefunden hat, sondern was er nicht gefunden. Wo Kohlenstoff und Wasserstoff beide viel zu niedrig sind, hat man es natürlich nicht mit einem reinen Hydrat zu thun.

Indem ich die Genauigkeit, mit welcher Theyer und Schlosser, Kemp, Demarcay ihre Versuche anstellten, nicht im Mindesten in Zweifel ziehe, war es mir schon lange klar, daß kaum ein kräftigerer Beweis für die Wahrheit der Behauptung Berzelius's, — daß Galle eine stets in Veränderung begriffene Substanz ist — angeführt werden könne, als gerade das, was man dagegen hat anführen wollen; nämlich die analytischen Resultate selbst. Ein und derselbe Untersucher, mit derselben Substanz arbeitend, erhält dieselben Resultate; aber andere Stoffe, oder andere Untersucher geben Unterschiede von 1 % für den Wasserstoff und viel mehr für den Kohlenstoff, zuweilen 2 à 2,5 %. Den Stickstoff lasse ich unerwähnt, da er in der kleinen Menge nicht scharf bestimmt werden kann.

Digitized by Google

Ich ſetze alſo das Reſultat voraus, daß nach den Unterſuchungen von Theyer und Schloſſer, Kemp und Demarcay gereinigte Galle eine große Verſchiedenheit in der Zuſammenſetzung zeigt und daß es alſo noch immer von großer Wichtigkeit für die Wiſſenſchaft iſt, die Urſachen dieſer Verſchiedenheit zu kennen.

Daß nun durch die Verſuche von Theyer und Schloſſer, von Kemp und Demarcay der Weg um Vieles geebneter wurde, muß eben ſo offenherzig anerkannt werden, als daß die Gallanalyſe Berzelius den Schlüſſel giebt zur wahren Kenntniß der Natur dieſer Flüſſigkeit.

Allgemeine Ueberſicht.

Bei der Mittheilung der angeſtellten Verſuche, um die Zuſammenſetzung der Galle auszumitteln, glaube ich einen umgekehrten Weg, als den gewöhnlich befolgten, einſchlagen zu müſſen, nämlich den mit ihren Zerſetzungsprodukten anzufangen. Dieſe ſind in hinreichend reinem Zuſtand zu erhalten und müſſen ſo zuſammen zu einem Aufſchluß über die Zuſammenſetzung des Bilins führen, deſſen Erzeugniſſe ſie ſind. Ich ſetze als bekannt voraus, was Berzelius über all die zu behandelnden Stoffe in ſeinem Lehrbuche und in den Ann. d. Chem. et Pharm. 1842 angegeben hat und werde alſo nur die Eigenſchaften dieſer Körper anführen, welche zu ihrer Unterſcheidung hier aufgenommen werden müſſen.

Was in der folgenden Unterſuchung vorkommt, läßt ſich unter folgende einfache Form bringen: außer den Fetten, Farbſtoffen, und Salzen, ein wenig Fleiſchextrakt und andre geringfügige Bei-

Digitized by Google

miſchungen, liefert Galle (friſche oder alte) unter der Einwirkung von Salzſäure und Wärme als letzte Zerſetzungsprodukte:

Taurin $C^4 H^{14} N^2 O^6 S^2$

Ammoniak $N^2 H^6$

Dyslyſin $C^{50} H^{72} O^6$

Dies ſind die Stoffe — und, wie ich mit Sicherheit feſtzuſetzen glauben kann, keine andre — die bei der Einwirkung von Salzſäure auf Galle zum Vorſchein treten. Der Grad von Gewißheit, auf welcher dieſer Schluß ſich ſtützt, wird weiter unten gewürdigt werden.

Eine unterbrochene Zerſetzung der Galle durch Salzſäure — das iſt eine ſolche, die nicht bis zur Bildung von Dyslyſin einwirkt — liefert.

Taurin,
Ammoniak,
Fellinſäure,
Cholinſäure,

Dieſe beide Säuren haben eine derartige Zuſammenſetzung, daß ſie unter die Formel $C^{50} H^{72} O^6 + n H^2 O$ gebracht werden können. Deßhalb erzeugt Salzſäure auch hier nichts anderes, als Taurin, Ammoniak und Hydrate von $C^{50} H^{72} O^6$. Unterſucht man friſche aus der Gallblaſe genommene Galle, ſo findet man darin Taurin, Ammoniak, Fellinſäure und Cholinſäure, alſo wiederum

$$C^{50} H^{72} O^6 + n H^2 O.$$

Zerſetzt man dasjenige aus friſcher Galle, was nicht zu den aufgezählten Stoffen gehört, mit Salzſäure, ſo erhält man wiederum nichts anderes als Taurin, Ammoniak und Dyslyſin, oder Fellinſäure und Cholinſäure, je nachdem man die Einwirkung länger oder kürzer hat fortdauern laſſen. Aus dieſem Grunde iſt das ganze Produkt von friſcher Galle: Taurin, Ammoniak und $C^{50} H^{72} O^6$ ohne oder mit $H^2 O$.

Digitized by Google

Ueberläßt man friſche Galle ſich ſelbſt, ſo vermindert ſich der in friſcher Galle vorkommende extraktartige Stoff (Bilin) ſtets mehr und mehr und verſchwindet endlich ganz. An deſſen Stelle treten mehr und mehr zum Vorſchein: Taurin, Ammoniak und Dyslyſin, Fellinſäure, Cholinſäure, Fellanſäure, Cholanſäure, Cholſäure, die ſich alle zu $C^{50} H^{72} O^6$ + eine gewiſſe Anzahl Waſſeräquivalenten zurückführen laſſen, ſo daß wir die Formel für Dyslyſin $C^{50} H^{72} O^6$ als Prototyp derſelben betrachten können; was auch noch daraus hervorgeht, daß Fellinſäure, Cholinſäure, Fellanſäure, Cholanſäure, Cholſäure, alleſammt Dyslyſin und nichts anderes hervorbringen, wenn ſie mit Salzſäure gekocht werden.

Verbrennt man friſche, von Fetten und Farbeſtoffen gereinigte und an Baſen gebundene Galle mit Kupferoxyd, ſo erhält man ein Gemenge, das durch die Beſtandtheile von Taurin, Ammoniak, $C^{50} H^{72} O^6$ + aq. ausgedrückt wird.

Verbrennt man nicht friſche Galle mit Kupferoxyd, ſo erhält man dieſelben Reſultate, aber mit einem andern Waſſergehalt.

Verbrennt man ganz verfaulte Galle mit Kupferoxyd, ſo erhält man wiederum die gleichen Reſultate.

Aus dem einen und dem anderen hiervon iſt denn auch der Schluß gemacht, daß der Mutterſtoff aller genannten Zerſetzungsprodukte der Galle, das Bilin, die Elemente von:

$C^4 H^{14} N^2 O^6 S^2$ Taurin
$H^6 N^2$ Ammoniak
$C^{60} H^{72} O^6$ Dyslyſin
$H^2 O$ Waſſer

in einem Verhältniß enthalten muß, das weiter unten näher erörtert werden wird.

Bilin iſt jedoch nicht in reinem Zuſtand zu erhalten. Man erhält es immer in Verbindung mit einer der genannten Säuren, die ihrer Seits wieder mit Ammoniak verbunden ſein kann, das bei der

Digitized by Google

Zerſetzung eines Theils Bilins zugleich mit einer dieſer Säuren entſteht. Von ſolchen Verbindungen kann man drei unterſcheiden: eine mit einem Minimum von Bilin, eine andre mit einem Medium, und eine dritte mit einem Maximum von Bilin. Dieſe 3 werden die Grundlage unſrer Eintheilung ausmachen.

Die Metamorphoſe der Galle, die unmittelbar nach ihrer Abſcheidung entſteht und unaufhaltſam fortſchreitet, ſo daß zuletzt kein Bilin mehr übrig iſt, liefert, wie wir ſahen, auch Ammoniak. Dieſe Baſis fügt ſich zur Soda der Galle, um zuerſt die Fellinſäure und Cholinſäure, darnach die Fellanſäure, Cholanſäure und Cholſäure aufgelöſt zu halten. Alle dieſe Säuren ſind für ſich ſchwer in Waſſer löslich; ihre Soda- und Ammoniakſalze im Gegentheil leicht löslich. Eine gewiſſe Menge Bilin gibt bei ſeiner Metamorphoſe immer Ammoniak genug, um die zugleich gebildete Säure zu ſättigen. Hiervon rührt es denn auch, daß dieſe Säuren aus der in Metamorphoſe begriffenen Galle, ſtets in Löſung bleiben; die Galle iſt ſo als ein Gemenge von Soda- und Ammoniakſalzen anzuſehen, woraus Eſſigſäure die Säuren niederſchlagen und eſſigſaures Natron oder Ammoniak bilden kann.

Iſt dieſe Vorſtellungsweiſe richtig, ſo muß in ganz friſcher Galle, worin Fellinſäure vorkommt, Ammoniak enthalten ſein; denn Fellinſäure entſteht aus zerſetztem Bilin, welches zugleich Ammoniak frei werden läßt. Ich habe in ganz friſcher Galle ſtets Ammoniak gefunden, und friſche Galle enthält deßhalb nicht nur bilifellinſaues Natron, ſondern auch bilifellinſaures Ammoniak.

Wird fellinſaures Ammoniak verdampft, ſo wird Ammoniak ausgetrieben und die Fellinſäure iſt in Waſſer unlöslich geworden. Ebenſo friſche Galle. Die Fellinſäure, die alſo beim Verdampfen von friſcher Galle in Waſſer unlöslich wird, kann demnach zum Theil daher entſtanden ſein, daß unter dem Verdampfen Ammoniak verflüchtigt wurde, das ſchon in friſcher Galle vorkam, zum Theil iſt

Digitized by Google

ſie neu gebildete Fellinſäure, aus der Zerſetzung des Bilins; aber da hierbei wiederum Ammoniak frei wird, muß dieſes gleichfalls unter dem Verdampfen, zumal unter dem Trocknen der Maſſe, verflüchtigt werden, wenn die Maſſe nach dem Trocknen, wie dies hier der Fall iſt, nicht mehr in Waſſer löslich iſt.

Die Unlöslichkeit der Fellinſäure in zur Trockne abgedampfter friſcher Galle iſt alſo in jedem Falle eine Folge der Zerſetzung von fellinſaurem Ammoniak und Verflüchtung des Ammoniaks. Ebenſo verhält ſich Cholinſäure.

Dies giebt hinreichende Rechenſchaft über unſere Unkunde der procentiſchen Zuſammenſetzung der thieriſchen Galle und von dem was ich früher angeführt, daß wir jetzt noch nicht die Zuſammenſetzung und das Aequivalentgewicht der Galle, als ſolcher kennen, ja daß wir ihre Zuſammenſetzung niemals kennen lernen werden. Was uns alſo übrig bleibt, iſt ihre Zerſetzungsprodukte genau zu ſtudiren und daraus mit einer gewiſſen Wahrſcheinlichkeit auf ihre Zuſammenſetzung zu ſchließen.

Zerſetzung der Galle mit Salzſäure.

Ochſengalle wurde zur Trockne abgedampft, in ſtarkem Alkohol aufgelöſt, filtrirt, durch thieriſche Kohle geleitet, wodurch ſie farblos wurde, eingedampft und mit einer reichlichen Menge Aether ausgezogen, mit Waſſer angerührt (worin ſie nicht mehr vollſtändig aufgelöſt wurde) und mit mäßig ſtarker Salzſäure gekocht. Nach dreiſtündigem Kochen wurde die harzartige Subſtanz wiederholt mit Waſſer ausgekocht. Alle hier erhaltene Flüſſigkeit wurde eingedampft und nochmals mit Salzſäure gekocht, wodurch noch ein wenig harzartige Maſſe abgeſetzt wurde. In der Flüſſigkeit worin Kochſalz, vorkam, war Ammoniak und Taurin,

Digitized by Google

neben Phosphorsäure und Schwefelsäure zu entdecken, aber andere organische Stoffe nicht in solcher Menge, daß sie auf die Zusammensetzung der Hauptmasse Einfluß haben konnten. Alles schien sich in die harzartige Substanz verwandelt zu haben. Ich will dieses Verhältniß später näher behandeln, aber erinnere hier doch, daß später nichts anderes, als harzartige Substanz, Taurin und Ammoniak zum Vorschein treten werden, wenn man Bilin von Soda befreit, oder gleichviel welche bilinhaltige Stoffe mit Salzsäure in der Wärme zersetzt.

Dieser harzartige Körper konnte nun Dyslysin, Fellinsäure und Cholinsäure enthalten. Dyslysin ist in kaltem Alkohol unlöslich, Cholinsäure und Fellinsäure löslich; die erstere dieser Säuren bildet jedoch ein in Alkohol auflösliches, die letztere ein unlösliches Barytsalz. Fellinsäure ist das erste Zersetzungsprodukt; bei längerer Einwirkung der Salzsäure erhält man Cholinsäure; bei noch längerer Dyslysin, alle drei sind verschiedene Hydrate von C^{50} H^{72} O^{6}. Die harzartige Substanz war in Alkohol, auch nach dem Erkalten, vollkommen auflöslich, I. Dyslysin war also bei dreistündigem Kochen nicht gebildet.

Ein Theil der Masse wurde mit einer neuen Quantität Salzsäure noch 6 Stunden gekocht, die harzartige Substanz mit Wasser ausgezogen und in Alkohol aufgelöst. Die Flüssigkeit war dadurch gefärbt und es blieb nur wenig ungelöst zurück. Auch hierbei war nur wenig Dyslysin gebildet worden. (II.)

Ein anderer Theil von I. wurde nun 12 Stunden lang mit Salzsäure gekocht, wodurch in Alkohol mehr unlösliche Substanz zurückblieb.

I. Der harzartige Körper, der durch dreistündiges Kochen mit Salzsäure erhalten worden, wurde, nachdem er feingerieben und mit Wasser vollkommen von Salzsäure befreit war, mit Ammoniakflüssigkeit behandelt. Ein Theil davon löste sich auf, ein anderer Theil blieb ungelöst zurück. Allein letzterer lief theilweise

Digitized by Google

mit dem erſten durch das Filter. So gut als möglich von einander geſchieden, wurde das Aufgelöſte a abgedampft, das Ungelöſte b getrocknet, beide in Alkohol gelöſt und mit Barytwaſſer vermiſcht, ein wenig CO^2 durch die Löſung geleitet und zur Trockne verdampft. Die zurückbleibenden Maſſen wurden nun mit Alkohol ausgezogen und kalt filtrirt. Von a blieb nichts unlöslich, von b nur ſehr wenig zurück. Die beiden Flüſſigkeiten wurden eingedampft. Was hierbei zurückblieb, mußte fellinſaurer Baryt ſein; von a war der Rückſtand ungefähr ſechsmal mehr als von b, beide alſo in Alkohol löslich. Das in Alkohol Ungelöſte der Barytverbindung mußte Cholinſäure enthalten, vermengt mit kohlenſaurem Baryt. Es wurde mit Salzſäure ausgezogen, der Rückſtand mit Waſſer gewaſchen, in Alkohol aufgelöſt und die Flüſſigkeit verdampft. Es mußte Cholinſäure ſein.

Ein anderer Theil von I. wurde unmittelbar nach der Auflöſung in Alkohol mit ein wenig Barytwaſſer in Ueberſchuß vermengt, zur Trockne verdampft, der Rückſtand mit Alkohol ausgezogen und die Flüſſigkeit verdampft. Das mußte wiederum fellinſaurer Baryt ſein α. Das in Alkohol Ungelöſte wurde mit Salzſäure von Baryt befreit, ausgewaſchen, in Alkohol aufgelöſt und der Alkohol verdampft. Das mußte Cholinſäure ſein β. Die Quantität hiervon war äußerſt gering.

II. Auf die letzte Weiſe wurde die harzartige in Alkohol auflösliche Subſtanz, die bei neunſtündigem Kochen mit Salzſäure erhalten worden, mit Barytwaſſer behandelt. Die Menge fellinſauren Baryts war hier geringer, die der Cholinſäure größer, ſo daß eine längere Behandlung mit Salzſäure die zuerſt gebildete Fellinſäure in Cholinſäure verwandelt.

Digitized by Google

Dyslysin.

Unter diesem Namen versteht man einen in kochendem Alkohol unlöslichen oder schwer löslichen Stoff, der bei erwähnter Zersetzung der Galle mit Salzsäure gebildet wird und von Berzelius auch unter den Gallbestandtheilen gefunden wurde. Man muß ihn jedoch in mehrere Arten abtheilen. Hat man die Einwirkung der Salzsäure nicht lang genug fortdauern lassen, so erhält man einen wohl schwer in Alkohol löslichen, aber doch in kochendem Alkohol löslichen Stoff; er setzt sich beim Erkalten wieder ab; seine Zusammensetzung ergibt einen größeren Wassergehalt. Wird er länger der Einwirkung von Salzsäure ausgesetzt, so verliert er Wasser, und wird dann in Alkohol kaum aufgelöst, gut aber in Aether. Und läßt man die Einwirkung der Salzsäure noch länger fortdauern, so wird er zuletzt auch in Aether nicht mehr aufgelöst. Dyslysin ist daher dreifacher Art.

Allein wenn man diesen Unterschied berücksichtigt, erhält man Körper von constanter Zusammensetzung.

Der in Aether lösliche Körper ist: $C^{100} H^{146} O^{13}$, der aus kochendem Alkohol abgesetzte Körper ist $C^{100} H^{148} O^{14}$.

Aus dem pag. 24 genannten Zersetzungsprodukt der mit thierischer Kohle entfärbten Galle, vermittelst Salzsäure erhalten, wurde ein in Alkohol unlösliches, in Aether lösliches Dyslysin erhalten, von folgender Zusammensetzung a. (Die zwei anderen Arten Dyslysin sind von Bilin oder dem durch sub-acetas plumbi nicht präcipitirbaren Theil der Galle bereitet; s. weiter unten.)

a. bei 130° getrocknet 0,484 gab 1,367 CO^2 und 0,418 H^2O. C = 75,12.

	a			Atom	berechnet
C	77,12	77,14	77,10	100	77,26
H	9,56	9,22	9,22	146	9,37
O	13,32	13,64	13,68	13	13,37

Digitized by Google

In Vergleichung mit dem Folgenden ist es wahrscheinlich, daß die Zusammensetzung des in Aether löslichen Dyslysins ist $C^{50} H^{72} O^6$.

Die Zusammensetzung des analysirten Dyslysins ist um ½ aq. hiervon unterschieden $= C^{50} H^{72} O^6 + ½$ aq. Ich will $C^{50} H^{72} O^6$ als ein Grundschema für die folgenden Körper annehmen, um deren Uebersicht zu erleichtern.

Dasjenige, was beim Erkalten aus dem Alkohol abgesetzt wurde, wurde mit kaltem Alkohol ausgewaschen und war dann in Aether vollständig löslich. Bei 130° getrocknet gab:

0,339 — 0,952 CO^2, 0,298 H^2O.

		At.	berechnet
C	76,68	100	76,38
H	9,76	148	9,39
O	13,56	14	14,23

das ist $C^{50} H^{72} O^6 + H^2 O$.

Dyslysin muß also fortan in zwei, wahrscheinlich in drei Körper getheilt werden:

$C^{100} H^{144} O^{12}$ (?)
$C^{100} H^{146} O^{13}$
$C^{100} H^{148} O^{14}$.

Es ist nicht genug, daß man einen aus kochendem Alkohol beim Erkalten abgesetzten Stoff für Dyslysin hält.

Der harzartige Körper nämlich, der bei 9stündigem Kochen erhalten wurde (pag. 24), wurde in Alkohol vollständig aufgelöst und es setzte sich beim Erkalten ein Theil ab, der auf's Neue mit kochendem Alkohol und Wiedererkalten gereinigt, in Aether aufgelöst und durch Abdampfen rein erhalten wurde. Bei 130° getrocknet gab derselbe:

I. 0,549 gab 1,492 CO^2 und 0,466 H^2O
II. 0,700 „ 1,900 CO^2 „ 0,591 H^2O

Digitized by Google

	I.	II.
C	74,16	74,11
H	9,43	9,38
O	16,41	16,51.

Dieser Körper, der für Dyslysin gelten soll, enthielt indessen eine reichliche Menge Cholinsäure und war nichts als ein Gemenge von Cholinsäure und Dyslysin.

Dyslysin kann endlich auch Taurin enthalten und muß daher mit Wasser ausgekocht werden, wenn man es frei von Taurin erhalten will.

Theyer und Schlosser haben für Dyslysin folgende Resultate erhalten (C = 76,437).

					At.	berechnet
C	77,03	77,49	77,44	78,22	60	78,13
H	9,44	9,53	9,57	9,68	92	9,85
O	13,53	12,98	12,99	12,10	7	12,02.

Die Berechnung setzt jedoch zu viel Wasserstoff voraus; die Formel $C^{50} H^{74} O^7$ gibt den wahren Ausdruck von dem, was gefunden wurde, wenn wir nach C 75,12 berechnen, das ist also

$$C^{50} H^{72} O^6 + H^2 O.$$

Fellinsäure und Cholinsäure.

Es gehört zu den schwierigsten Aufgaben, reine Fellinsäure und reine Cholinsäure zu erhalten; die eine verbindet sich sehr gerne mit der anderen. Aber es existiren noch andere Quellen der Verunreinigung, nämlich wenn man das mit Salzsäure bereitete harzartige Gemenge an und für sich gut mit Wasser ausgekocht, analysirt, hat man — wenn die Masse hauptsächlich Fellinsäure ist und demnach die Wirkung nicht lange genug fortgesetzt wurde, — stets Spuren von Bilifellinsäure darin zu erwarten, die mit Wasser nicht ausgekocht werden können; überdieß Taurin, das durch

Digitized by Google

Wasser allein nicht aus der Masse ausgetrieben werden kann. Das beste ist, sie fein zu reiben und mit Wasser anzurühren, wobei, wenn darin Bilifellinsäure vorkommt, stets eine milchige Flüssigkeit, bei sich nicht hell filtriren läßt, erhalten wird; alsdann muß man sie auf's Neue mit Salzsäure kochen. Genügend mit Wasser ausgewaschen, löse man sie in Alkohol auf und lasse die Auflösung erkalten; es setzt sich alsdann Taurin ab. Bilifellinsäure aber ist hiermit noch nicht vollkommen abgeschieden. Ein derartiges harzartiges Gemenge kann 70 % C (C = 75,12) geben und reine Fellinsäure zu sein scheinen. Aber sein Schwefel- und Stickstoffgehalt verräth alsdann noch die Beimengung von Bilin.

Ich habe von diesen Körpern die folgenden Resultate erhalten: Was von den harzartigen Substanzen nach dreistündigem Kochen erhalten, in Alkohol auflöslich war, mit Barytwasser zur Trockne verdampft und mit Alkohol behandelt worden war (p. 25 *a*.) *), konnte ein Gemenge von Fellinsäure mit etwas Cholinsäure enthalten. Zur Bestimmung des Aequivalentgewicht konnte es deßhalb nicht dienen.

Dieses Barytsalz wurde bei 120° getrocknet (C = 75,12). 0,571 gab 0,157 O Ba SO^3, oder 18,21 Ba O %.

0,787, worin 0,643 organische Substanz, mit chromsaurem Blei verbrannt, wie alle Barytsalze, gab 1,714 CO^2 u. 0,577 H^2O:

		At.	berechnet
C	72,79	100	72,24
H	9,97	158	9,48
O	17,24	19	18,28

oder $C^{50} H^{72} O^6 + 3\frac{1}{2} H^2 O$.

Aus diesem Barytsalz wurde durch Salzsäure die organische Substanz abgeschieden, und das Chlorbarium mit Wasser ausgezogen, so daß nach dem Verbrennen des organischen Stoffes keine

*) Man gebrauche hierzu nur einen geringen Ueberschuß von Baryt, weil derselbe in Alkohol von 80 % nicht unlöslich ist.

Digitized by Google

Spur unverbrennlichen Rückstands übrig blieb; hierzu kann eine alkoholische Auflösung, die man mit Wasser präcipitirt, ausdampft und den Rückstand mit Wasser auskocht, am besten gebraucht werden; die Scheidung ist übrigens sehr schwer vorzunehmen. Der organische bei 120_0 getrocknet:

I. 0,537 gab 1,418 C O^2 und 0,468 H^2 O
II. 0,463 „ 1,221 „ „ 0,405 H^2 O

	I.	II.
C	72,10	72,01
H	9,68	9,72
O	18,22	18,27.

Dies war nun ein Gemenge von Fellinsäure und Cholinsäure; in dem Barytsalz scheint etwas weniger Wasser vorzukommen, als in der freien Substanz, da der Kohlenstoff in letzterer niedriger ausgefallen ist.

Das Barytsalz wurde auf folgende Weise gereinigt: es wurde in möglichst geringer Quantität Alkohol aufgelöst und einige Tage bei Seite gesetzt, es hatte sich ein Absatz von cholinsaurem Baryt gebildet, die alkoholische Auflösung wurde hell abgeschüttet; sie reagirte noch sauer; beim Zusetzen einiger Tropfen Barytwasser wurde sie neutral. Filtrirt und verdampft lieferte der jetzt viel reinere fellinsaure Baryt, der augenscheinlich nur Spuren von Cholinsäure enthalten konnte, nachdem er bei 130° getrocknet worden, das Folgende:

0,837 gab 0,130 SO^3, Ba O, worin 0,085 Ba O, oder 10,15 %.

Auch dieses Salz halte ich nicht rein genug, um das Aequivalentgewicht für den organischen Körper zu bestimmen.

0,720, worin 0,647 organische Substanz, gab 1,721 C O^2 und 0,580 H^2 O.

C 72,63
H 9,96
O 17,41.

Digitized by Google

Die Zusammensetzung des organischen Stoffes war also durch diese Abscheidung von cholinsaurem Baryt nicht merklich verändert, und es war also unmöglich, hierdurch eine gute Scheidung von Fellinsäure und Cholinsäure um ein gut constituirtes Barytsalz zu erhalten, oder es mußte die Cholinsäure in ihrer Zusammensetzung von Fellinsäure wenig verschieden sein.

Das harzartige Gemenge, bei dreistündigem Kochen erhalten, wurde im Ammoniak im Ueberschuß in der Wärme aufgelöst und obwohl ein wenig trübe, von cholinsaurem Ammoniak, mit salpetersaurem Baryt niedergeschlagen, der Niederschlag abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen. Hierbei wurde etwas fellinsaurer Baryt aufgelöst. Ist darin noch eine Spur von Bilifellinsäure, so muß auch diese im Waschwasser vorhanden sein. Der ausgewaschene Niederschlag wurde mit kaltem Alkohol abgerieben; er backte zusammen und die Flüssigkeit blieb trübe. Diese wurde filtrirt und von dem klebrigen unaufgelösten cholinsauren Baryt abfiltrirt. Der Alkohol wurde verdampft. Hierin mußte nun eine von Cholinsäure so viel als möglich befreite Fellinsäure vorkommen, und doch hatte ich eine Beimengung von Cholinsäure ohne Widerrede damit vermischt.

Bei 130° getrocknet gab 0,677 — 0,089 Ba O, SO^3.

Baryt	8,72
Fellinsäure und Cholinsäure	91,28
	100,00

0,576, worin 0,526 organische Substanz, gab 1,406 $C O^2$ und 0,464 $H^2 O$:

C	72,98
H	9,80
O	17,22.

Um so gut als möglich Cholinsäure von Fellinsäure zu scheiden, wurde bei den harzartigen Substanzen, die bei dreistündigem Kochen erhalten, Ammoniak angewendet, womit das harzartige

Digitized by Google

Gemenge kalt abgerieben wurde; durch Filtriren konnte keine helle Auflösung von fellinsaurem Ammoniak erhalten werden, das in Ammoniak Auflösliche sowohl als das darin Unauflösliche wurde mit Baryt behandelt pag. 25 a und b. In Alkohol waren beide löslich und während b ein Gemenge von vielem cholinsauren Baryt und wenig fellinsauren Baryt sein mußte, war es uns nur erlaubt, a für reinen cholinsauren Baryt zu halten. Beide wurden bei 120° getrocknet.

b. 0,389 gab 0,045 Ba S̈ oder 7,44% Ba O.

0,596, worin 0,541 organische Substanz gab 1,464 CO^2 und 0,481 H^2O:

	At.	berechnet
C 73,89	100	73,84
H 9,88	154	9,45
O 16,23	17	16,71.

Auf die Bestimmung des Aequivalentgewichts konnte kein großer Werth gelegt werden. Dasselbe wurde auf folgende Weise gesucht. Der nach neunstündigem Kochen erhaltene harzartige Stoff wurde mit Ammoniak im Ueberschuß erwärmt; es blieb sehr viel ungelöst zurück; nach dem Absetzen wurde das Wasser abgegossen und jedesmal durch neues Wasser ersetzt. Nachdem so das fellinsaure Ammoniak entfernt worden, wurde das Ungelöste, das gelatinös war, mit warmem Alkohol behandelt und nach dem Erkalten filtrirt; es setzte sich etwas Dyslysin ab. Zu der hellen, neutralen Flüssigkeit wurde salpetersaures Silber und Wasser gesetzt, wodurch ein gallertartiger Niederschlag entstand, der abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen wurde. Dieser mußte nun reines cholinsaures Silberoxyd sein. Bei 110° getrocknet, wobei es rein weiß blieb, gab 0,380 — 0,038 Ag. oder 0,041 Ag. O.

Silberoxyd	10,73
Cholinsäure	89,27
	100,00.

Digitized by Google

Auch dieses Resultat stimmt nicht mit der der Cholinsäure gegebenen Formel, und da ich auf keine Weise ein exakteres Resultat erhalten habe, so müssen spätere Versuche darüber entscheiden. Ich erinnere also nur, daß die sogenannte Choloidinsäure in der That wenigstens zweitheilig ist: mit Ammoniak und Wasser ein lösliches und ein unlösliches Salz gibt; mit Baryt ein in Alkohol lösliches und ein anderes unlösliches; daß in den auflöslichen Salzen von Ammoniak und Baryt eine Säure vorkommt, die einen größeren Kohlenstoffgehalt hat, als Fellinsäure, und einen niedrigeren, als Dyslysin; daß es sehr leicht unter Wasserverlust oder Wasseraufnahme in das eine oder das andere verwandelt wird, ohne etwas anderes dabei zu bilden; daß seine Zusammensetzung in einem sauren Salze durch die Formel $C^{100} H^{154} O^{17}$ ausgedrückt wird und daß es also wahrscheinlich ist, daß diese Säure, die Cholinsäure von Berzelius, in anhydrischem Zustand ist $C^{50} H^{76} O^{8}$ und in Vergleichung mit Dyslysin $C^{50} H^{72} O^{6} + 2 H^{2} O$; in hydratischem Zustande $C^{50} H^{78} O^{9}$ ist.

Während die Größe des Aequivalentgewichts der Cholinsäure nicht bestimmt ist, und für ihre Bestandtheile hier nur ein Ausdruck beigelegt ist, der aus ihren Analysen hervorzugehen scheint, ist die Zusammensetzung der Fellinsäure im Gegentheil, wie ich glaube, mit hinreichender Genauigkeit bestimmt. Sie ist nämlich $C^{50} H^{80} O^{10}$ in den anhydrischen Salzen und in dem Hydrat $C^{50} H^{80} O^{10} + H^{2} O$.

Außerdem daß diese Formel nach den nachfolgenden Analysen von in frischer Galle vorhandener Fellinsäure abgeleitet ist, geht dies schon aus den pag. 25 mitgetheilten Resultaten von fellinsaurem Baryt a heraus.

a. Von reinem fellinsaurem Baryt bei 120° getrocknet:

I. 0,668 gab 0,082 Ba O SO^{3}
II. 1,079 „ 0,134 Ba O SO^{3}

	gefunden		berechnet
Ba O	8,23	8,16	8,19
Fellinſäure	91,77	91,84	91,81
	100,00	100,00	100,00

0,627, worin 0,576 organiſche Subſtanz gab 1,492 CO^2 und 0,506 H^2O.

		At.		berechnet
C	70,73	100	7512,00	70,71
H	9,78	162	1010,88	9,52
O	19,49	21	2100,00	19,77
	100,00		10622,88	100,00.

Die Formel verlangte 8,25 Ba O; der Verſuch gab 8,19. Ich halte deßhalb die Zuſammenſetzung des Salzes hinreichend beſtätigt. Sie iſt:

$$2\,(C^{50}H^{80}O^{10}) + H^2O + H\,Ba\,O$$

und die waſſerfreie Fellinſäure hiernach $C^{50}H^{80}O^{10}$, oder in Vergleichung mit Dyslyſin:

$$C^{50}H^{72}O^6 + 4\,H^2O.$$

Die harzartige Subſtanz, die 9 Stunden mit Salzſäure gekocht worden (pag. 25) wurde mit Barytwaſſer behandelt und eingedampft, und der Rückſtand mit kaltem Alkohol ausgezogen; was aufgelöſt wurde, mußte fellinſaurer Baryt ſein, worin jedoch ein wenig cholinſaurer Baryt vorhanden ſein konnte. Der fellinſaure Baryt wurde bei 130° getrocknet.

0,522 gab 0,128 $BaOSO^3$

Ba O	16,09
Fellinſäure	83,91
	100,00

0,612, wovon 0,514 organiſche Subſtanz, gab 1,355 CO^2 und 0,445 H^2O.

Digitized by Google

	gefunden	At.		berechnet
C	71,96	50	3756,00	71,48
H	9,60	80	499,20	9,50
O	18,44	10	1000,00	19,02
	100,00		5255,20	100,00

Die Formel verlangt 15,5 Ba O: der Versuch gab 16,09.

Ich glaube also, daß wir für Fellinsäure schreiben können $C^{50}H^{80}O^{10}$; für Cholinsäure $C^{50}H^{76}O^{8}$, obgleich die letztere Formel durch keine Aequivalents-Gewichtsbestimmung controlirt ist.

Gehen wir nun von Dyslysin aus, so ergeben sich als empyrische Ausdrücke der Analysen:

Dyslysin	$C^{50}H^{72}O^{6} + \frac{1}{2} H^{2}O$
Cholinsäure	$C^{50}H^{72}O^{6} + 2 H^{2}O$
Fellinsäure	$C^{50}H^{72}O^{6} + 4 H^{2}O$

und ist hiermit die Umsetzung des einen in das andere Produkt erklärt. Die Gemenge von Fellinsäure und Cholinsäure, die wir untersucht haben, bestätigen dies näher. Pag. 29 sahen wir, daß ein derartiges Gemenge die Zusammensetzung hatte: $C^{100}H^{158}O^{19} = C^{50}H^{72}O^{6} + 3\frac{1}{2} H^{2}O$, was zwischen der Formel der Cholinsäure und Fellinsäure gelegen.

Demarcay fand für das Gemenge von Fellinsäure und Cholinsäure
(C = 76,437)

				Dumas u. Pelouze.
C	73,52	73,30	73,16	73,3
H	9,58	9,51	9,48	9,7
O	16,90	17,19	17,36	17,0.

Dies wurde von ihnen Choloidinsäure genannt. Nach C 75,12 berechnet, werden diese Resultate:

Digitized by Google

	At.	berechnet:		
C	100	72,24		
H	158	9,48	$=$	$C^{50}H^{80}O^{10}\ ½\ H^2O$
O $+$	19	18,28		

oder vollkommen dasselbe, was wir pag. 29 für das Gemenge von Fellinsäure und Cholinsäure erhalten haben.

Es ist wahrscheinlich Fellinsäure gewesen, was Theyer und Schlosser aus Galle mit Oxalsäure bereitet haben. Sie fanden dafür C = 76,437:

						At.		berechn.
C	72,23	72,60	72,03	71,99	72,48	72,63	60	72,53
H	10,10	9,82	9,77	9,30	9,02	9,46	100	9,94
O	17,67	17,58	18,20	18,71	18,50	17,91	11	17,53.

Aus dem Silbersalze fanden sie für die Säure 6051 und aus dem Bleisalze 3362. Fellinsaures Ammoniak verliert Ammoniak beim Verdampfen; Theyer und Schlosser haben das fellinsaure Silberoxyd aus eingedampftem und von überschüssigem Ammoniak befreitem fellinsaurem Ammoniak bereitet. Das Silbersalz kann deßhalb nicht neutral sein. Das fellinsaure Bleioxyd, durch doppelte Zersetzung von fellinsaurem Kali und essigsaurem Bleioxyd bereitet, kann 1½ basisch gewesen sein. Dreimal 3362 = 10086 und zweimal 5255 = 10510, was einander sehr nahe kommt.

Führen wir also die Resultate von Theyer und Schlosser auf $C^{50}H^{80}O^{10}$ zurück, so werden sie C = 75,12 im Mittel dadurch ausgedrückt.

Die Kenntniß von der Zusammensetzung dieser Körper und von Taurin und Ammoniak macht die Grundlage von aller Kenntniß, die wir von Galle haben, aus, wenn wir dabei bemerken, daß die wesentlichen Hauptstoffe der Galle unter dem Einfluß von Salzsäure allein umgewandelt werden in: Taurin, Ammoniak,

Digitized by Google

Fellinsäure bei kurzer Einwirkung, Cholinsäure bei längerer, Dyslysin bei sehr langer Einwirkung.

Berzelius hat gezeigt, was ich bestätigt gefunden, daß durch eine alkoholische Kalilösung Dyslysin wieder zu Cholinsäure und diese wieder zu Fellinsäure zurückgeführt werden kann. Man koche solch eine Auflösung lange, unter Ersetzung des verdampften Alkohols und verdampfe denselben wieder, nachdem das Dyslysin vollkommen darin gelöst war, und schlage dann mit Salzsäure nieder. Kocht man nicht zu lange, so erhält man auf diese Weise Cholinsäure, nach langem Kochen Fellinsäure aus Dyslysin. Hiermit ist jetzt noch näher das einfache Verhältniß dieser drei Körper zu einander angedeutet. Die Salzsäure nimmt stets mehr und mehr die Elemente von Wasser daraus auf; das Alkali stellt sie wieder her.

Es ist noch nöthig, daß wir kurz die Eigenschaften der von uns untersuchten Substanzen mit denen, welche Berzelius davon angegeben, vergleichen, um die Identität dieser Stoffe auszudrücken. Keiner dieser drei Körper enthält Stickstoff.

Dyslysin. Harzartig, weiß, pulverisirbar, sehr schwer löslich in Alkohol, aber löslich in Aether (siehe pag. 26.); in Wasser unlöslich, geschmacklos. Durch eine alkoholische Kalilösung und Wärme wird es zuerst zu Cholinsäure zurückgeführt; bei längerer Behandlung zu Fellinsäure, welche Säuren aus der alkoholischen Lösung abgeschieden werden können. Der enge Verband, der zwischen Fellinsäure, Cholinsäure und Dyslysin besteht, tritt hierdurch noch besser zum Vorschein, als bei der Umsetzung von Fellinsäure in Cholinsäure, und von dieser in Dyslysin durch $Cl^2 H^2$.

Cholinsäure. In viel kleinerer Menge, als Fellinsäure, in Galle zugegen; entsteht aus dieser bei starkem Trocknen und wird durch Kochen mit einer alkoholischen Kaliauflösung in Fellinsäure zurückgeführt. Weiß, pulverförmig, schmilzt wie ein

Digitized by Google

Harz, wird in kochendem Waſſer geſchmolzen, leicht löslich in Alkohol; aber ſchwerer als Fellinſäure; wenig löslich in Aether. — Iſt eine ſchwache Säure, ſchmeckt bitter.

Das neutrale Ammoniakſalz verliert beim Trocknen Ammoniak.

Das Barytſalz iſt in Waſſer unlöslich, in Alkohol beinahe löslich; wird jedoch von fellinſaurem Baryt in Alkohol aufgelöſt.

Das Bleiſalz iſt in Waſſer und Alkohol unauflöslich.

Cholinſäure verbindet ſich mit Bilin zu Bilicholinſäure, die, wenn ſie viel Bilin enthält, in Barytwaſſer auflösbar iſt.

Fellinſäure. Weiß, pulverförmig, bitter von Geſchmack, ſchmilzt in kochendem Waſſer, iſt darin wenig löslich, beſſer in Aether, ſehr leicht in Alkohol; dieſe Löſung reagirt ſauer. In Alkalien auflöslich, ihre Löſungen geben mit Eſſigſäure einen weißen Niederſchlag. In Barytwaſſer iſt ſie unlöslich, wird darin weich; das Barytſalz löſt ſich jedoch leicht in Alkohol auf.

Das Bleiſalz iſt in Waſſer unlöslich, in Alkohol löslich. Mit Bilin vereinigt ſie ſich in verſchiedenen Verhältniſſen und bildet damit in Waſſer lösliche Barytſalze, unlösliche Bleiſalze.

Cholanſäure habe ich nicht unterſucht.

Fellanſäure. Weiß, pulverförmig, ſchmeckt bitter, ſchmilzt in kochendem Waſſer, ſehr leicht in Alkohol, auch in Aether löslich. In alter Galle vorhanden. Bildet mit Alkalien in Waſſer lösliche Salze, auch mit Baryt und neutralen Bleiſalzen. Sie bildet ſich leicht aus Fellinſäure (ſ. weiter unten).

Cholſäure habe ich nicht unterſucht.

Es verdient beachtet zu werden, daß Cholinſäure, Fellinſäure, Fellanſäure (und vielleicht auch Cholanſäure und Cholſäure) hartnäckig Alkohol zurückhalten. Bei gewöhnlicher Tem-

Digitized by Google

peratur wird dieser nicht ausgetrieben; allein geschieht dieß bei sehr langem Erhitzen, bei erhöhter Temperatur. Dieser Alkohol muß deßhalb chemisch damit verbunden sein, und kann sehr leicht Anlaß zu Fehlern in der Analyse geben, wenn die Substanzen nicht lange genug getrocknet worden sind.

Dasselbe findet Statt bei den Salzen dieser Säuren, ebenso bei Galle, die auch in trockner Form, aus Alkohol durch freiwilliges Verdampfen erhalten, bei einer erhöhten Temperatur eine reichliche Menge Alkohol fahren läßt und nicht frei von Alkohol ist, wenn man sie nicht lange erwärmt hat.

Aus dem Mitgetheilten ist hervorgegangen, daß Fellinsäure gern saure Salze bildet. Ich werde weiter unten Gelegenheit genug haben, dieß näher zu bestätigen; Bilifellinsäure, Fellansäure und wahrscheinlich die andern Säuren verhalten sich ebenso.

Verfaulte Galle.

Galle von sechzehn Ochsen wurde im Monat Juli bei heißem Wetter in eine Schale während drei Wochen zum Faulen hingestellt. Nach dieser Zeit stank die Flüssigkeit stark; sie wurde zur Hälfte filtrirt und die andere Hälfte noch sechs Wochen lang faulen gelassen. Zur ersten Hälfte wurde neutrales essigsaures Bleioxyd gefügt, wodurch ein reichlicher körniger, nicht pflasterartiger, Niederschlag entstand; viel mehr als in frischer Galle. Dieser Niederschlag wurde abfiltrirt und zum Filtrat basisch essigsaures Bleioxyd gesetzt. Der weiße, in geringer Menge hierdurch gebildete Niederschlag war ebensowenig pflasterartig, als der erstere. Der mit neutralem essigsaurem Bleioxyd erhaltene Niederschlag wurde in Wasser vertheilt und mit Essigsäure zersetzt. Es wurde eine bald Zusammenhang erhaltende, harzartige Masse, die dun-

Digitized by Google

kelbraun von Farbe war, auf den Boden abgesetzt. Mit Wasser geknetet wurde sie vom Blei völlig befreit.

Die harzartige Masse wurde in Alkohol vollkommen aufgelöst zu einer hellen Auflösung, die, da sie braun von Farbe, durch thierische Kohle vollständig entfärbt wurde. Der Alkohol wurde verdampft und der Rückstand mit Barytwasser behandelt, wodurch er größtentheils aufgelöst wurde, aber alle Fettsäuren entfernt wurden*); es war also wenig Fellinsäure oder Cholinsäure darin vorhanden. Durch die abfiltrirte helle Barytauflösung wurde CO^2 geleitet, erwärmt und filtrirt, die Flüssigkeit verdampft und der Rückstand bei 140° getrocknet.

Ein Paar Gramme hiervon mit carbonas potassae und nitrum verbrannt und mit verdünnter Salpetersäure aufgelöst, zeigte kaum eine Spur schwefelsauren Baryts. Das schwefelhaltende Bilin war also fast gänzlich bei der Fäulniß zersetzt worden und das Barytsalz fast frei von Bilin.

Genanntes Barytsalz gab bei der Analyse, nachdem es nahe bei 140° getrocknet worden:

Schwefel in 2 gram. Barytsalz unwägbar, aber doch sichtbar.

1,342 gab 0, 340 Ba O SO^3
0,790 „ 0, 240 „ „ „

			im Mittel:
Ba O	16,62	16,96	16,79
Gallstoff	83,38	83,04	83,21
	100,00	100,00	100,00.

0,714, worin 0,594 organische Substanz, gab 1,524 CO^2 und 0,510 H^2O.

0,852, worin 0,709 organische Substanz, gab 1,803 CO^2 und 0,608 H^2O.

*) Ich habe deßhalb häufig Baryt angewendet; Baryt ist ebenfalls ein gutes Trennungsmittel für Bilifellinsäure von Fellinsäure und Cholinsäure.

Digitized by Google

1,455, worin 1,211 organische Substanz gab:

115 CC Stickstoff vor dem Versuch bei 23° und 763,4 mm
129 „ „ „ nach „ „ „ 21° „ 763,6 „ „

			At.		berechnet
C	69,72	69,44	100	7512,00	69,29
H	9,54	9,53	168	1048,32	9,68
N	1,35	1,35	2	175,00	1,61
O	19,39	19,68	21	2100,00	19,46
	100,00	100,00		10835,32	100,00.

Diese Substanz ist jedoch nicht rein und scheint ein Körper zu sein, der einen Uebergang macht von Fellinsäure zu Fellansäure, in Verbindung mit Ammoniak und einer Spur Bilin.

Die Berechnung drückt aus:

$$(C^{50} H^{80} N^{10} + N^2 H^{80}) + (C^{50} H^8 O N^{10} + Ba O.)$$

Hiernach muß 15,5 % Ba O darin vorkommen. Es entwickelt in der That Ammoniak beim Erwärmen mit Kali, allein aller Stickstoff konnte mit Aetzkali nicht ausgetrieben werden; mit Baryt war es nicht erwärmt worden.

Inzwischen lehrt uns dieser Körper, daß stets eine Säure, selbst in faulender Galle vorkommt, die auf die Elemente von Dyslysin und Wasser zurückgeführt werden kann und demnach analoge Zusammensetzung mit Fellinsäure hat, ohne deßhalb Fellinsäure zu sein. Bilin wird hierbei in einen Körper umgesetzt, der durch $C^{50} H^{72} O^6$ n aq. ausgedrückt werden kann, und in Ammoniak und Taurin.

Der genannte Stoff, in Wasser aufgelöst, schimmelte ziemlich schnell und war also die Zersetzung des Bilins noch nicht vollständig beendet.

Seine Eigenschaften waren folgende. Weiß, pulverisirbar, in Wasser sehr wenig löslich, reagirt sauer, leicht in Alkohol, sehr

Digitized by Google

wenig in Aether löslich. Aus der in Waſſer leicht und vollſtändig löslichen Barytverbindung wurde er durch Eſſigſäure zuſammenhängend niedergeſchlagen und wurde bei Kochhitze weicher. Mit Waſſer ausgewaſchen wurde er im Waſſerbade geſchmolzen und erkaltete zu einer harzartigen, zerborſtenen Maſſe. Das Barytſalz, in Waſſer gelöſt, gab mit ſalpeterſaurem Silberoxyd und neutralem eſſigſaurem Bleioxyd gallertige Niederſchläge, die in Alkohol löslich waren, mit ſchwefelſaurem Zink- und Kupferoxyd gleichfalls gallertige Niederſchläge. Queckſilberchlorid erzeugte ebenfalls einen reichlichen Niederſchlag.

Der aus dem Barytſalz mit Eſſigſäure abgeſchiedene Stoff wurde in Kali, Soda, Ammoniak, Kalkwaſſer, kohlenſaurem Kali und kohlenſaurem Ammoniak leicht gelöſt.

Es iſt alſo keine Cholanſäure darin; Fellanſäure kann es nicht ſein, denn Queckſilberchlorid präcipitirte es vollſtändig aus der Barytverbindung. Cholſäure ebenſowenig, denn cholſaures Blei, cholſaures Queckſilber und cholſaures Silber ſind ſehr leicht löslich (Berzelius Annal. Bd. 43. S. 63.). Keine Cholinſäure, denn das Bleiſalz war in Alkohol löslich, während cholinſaures Blei in Alkohol unlöslich iſt; cholinſaures Queckſilber hingegen iſt auch in Waſſer löslich (Berz. ebend. S. 52.). Endlich konnte es keine Fellinſäure ſein, denn das Barytſalz war in Waſſer leicht löslich. Ob dieß noch eine ſechſte Säure ſei, die ein zeitliches Beſtehen in faulender Galle hat, darf ich nicht mit Gewißheit erſchließen; aber das iſt ſicher, daß die Bilinmenge, welche ſich, nach dem Gehalt an Schwefel zu urtheilen, darin vorfindet, keinen weſentlichen Antheil an der Erzeugung der beſonderen Eigenſchaften dieſer Säure haben kann. Bilifellinſäure iſt ſie keinenfalls.

Aus dem Vorhergehenden glaube ich ſchließen zu können, daß die in Rede ſtehende Säure, mit einer Spur Bilin verbunden, in ihren Eigenſchaften ſowie in ihrer Zuſammenſetzung

Digitized by Google

am meiſten der Fellanſäure verwandt iſt; und es iſt demnach die Frage, ob ihr wohl eine beſondere Stelle eingeräumt werden dürfe. Ihr Gehalt an Stickſtoff, der beinahe ganz durch Kali ausgetrieben werden kann, macht es wahrſcheinlich, daß Gmelin, der eine ſtickſtoffhaltige Säure unter dem Namen von Cholſäure beſchrieben, eine nicht vollſtändig metamorphoſirte Subſtanz unterſucht hat, die theils Spuren Bilin, theils Ammoniak enthielt. Nach meiner Erfahrung ſind alle Säuren, die aus der Galle erhalten werden können, ſtickſtofffrei, wenn ſie nicht durch Bilin oder Taurin verunreinigt ſind, oder Ammoniak enthalten, das ſie — da es ein Zerſetzungsprodukt der Galle iſt — leicht aufnehmen und zurückhalten. — Barytwaſſer treibt das Ammoniak in gewöhnlicher Temperatur aus ſauren Ammoniakſalzen nicht aus, ſondern bildet Doppelſalze von Ammoniak und Baryt.

Die zweite Hälfte der faulenden Galle, die im Sommer noch ſechs Wochen lang der Wärme ausgeſetzt worden und deren Oberfläche mit Schimmel bedeckt war, wurde zur Trockene verdampft, in kaltem Waſſer gelöſt, filtrirt, und baſiſch eſſigſaures Bleioxyd zugeſetzt. Der körnige Niederſchlag wurde unter Waſſer ausgeknetet, in Alkohol gelöſt, filtrirt, H^2S durchgeleitet, das PbS abfiltrirt, die Flüſſigkeit mit thieriſcher Kohle entfärbt und verdampft. Es blieb ein farbloſer Stoff zurück. Dieſer wurde mit Aether ausgezogen, worin er ſich größtentheils löſte, mit Zurücklaſſung einer geringen Menge einer klebrigen Maſſe, die noch ein wenig unverändertes Bilin enthielt. Nach dem Verdampfen der ätheriſchen Auflöſung blieb eine durchſcheinende Maſſe zurück, die mit Waſſer abgerieben, in ein weißes Pulver zerfiel, das auf einem Filter mit Waſſer ausgewaſchen und dann getrocknet wurde. Beim Verdunſten des Waſchwaſſers ſetzte ſich beim Erkalten noch eine geringe Menge deſſelben weißen Pulvers ab.

Digitized by Google

War dies nun ein reiner Stoff? In Barytwaſſer wurde er ſehr leicht aufgelöſt. Ward Kohlenſäure in die Löſung geleitet, ſo wurde erſt ein wenig $C O^2 Ba O$ abgeſetzt, darauf ward die ganze Maſſe gallertartig, und es wurde beim fortgeſetzten Durchtreiben von Kohlenſäure noch eine kleine Parthie, die klebrig war, auf den Boden des Gefäßes abgeſetzt. Dieſes war in einer reinen und großen Menge Barytwaſſer unlöslich. Daher war der weiße, pulverförmige Stoff nicht rein, aber die Hauptmaſſe deſſelben zugleich der Grund, warum der klebrige Stoff urſprünglich aufgelöſt worden war. Der klebrige Stoff war nichts anderes als Bilifellinſäure. In den Aether war alſo eine geringe Menge Bilin mit übergegangen, das noch nicht umgeſetzt war, ebenſo ein wenig Fellinſäure.

Die weiße pulverförmige Säure wurde unter dem Einfluß einer concentrirten Kalilauge und der Wärme verändert, wenigſtens wenn ſie bei 130° getrocknet worden war.

Nach Abſcheidung der klebrigen Maſſe wurde ſie nämlich mit Eſſigſäure aus der Barytverbindung niedergeſchlagen, mit Waſſer ausgewaſchen, mit Kali erwärmt, worin ſie gelöſt wurde, durch Eſſigſäure hierauf wieder präcipitirt und ausgewaſchen. Sie ſtellte ein weißes Pulver dar, das unter 100° geſchmolzen wurde und folgende Eigenſchaften hatte. Es enthielt weder Stickſtoff, noch Schwefel, oder einen unverbrennbaren Rückſtand; verbrannte mit Flamme, nachdem es zuvor geſchmolzen und ſich aufgeblaſen; beim Erkalten nach dem Schmelzen erſtarrte es zu einer durchſcheinenden, harzartigen Subſtanz. In Barytwaſſer wurde es nur zum Theil gelöſt und es hatte daher eine Veränderung erlitten, denn die urſprüngliche Säure war ſehr leicht in Barytwaſſer löslich.

Bei 130° getrocknet gab es vollkommen dieſelbe Zuſammenſetzung von waſſerfreier Fellinſäure (pag. 34).

Digitized by Google

0,479 gab 1,266 CO^2 und 0,426 H^2O
0,500 „ 1,317 „ „ 0,443 „

C	72,17	71,92
H	9,86	9,84
O	17,97	18,24.

Inzwischen kann es keine Fellinsäure sein, denn es war nicht an eine Basis gebunden und mußte demnach $2\,H^2O$ in freiem Zustand mehr enthalten haben, als die Analyse ausgewiesen.

Vielleicht ist es Cholansäure, die gleichfalls ein in Wasser unauflösliches Barytsalz gibt.

Ich habe es hiermit nicht vergleichen können, weil ich keine Cholansäure untersucht habe.

Die ursprüngliche Säure, die nicht mit Kali behandelt worden war, und eine Spur Fellinsäure enthielt, zeigte, ohne von dieser befreit zu sein, folgende Eigenschaften:

Sie wurde unter 100° geschmolzen, verbrannte mit Entbindung von viel Rauch und Flamme, ohne Rückstand. Nach dem Schmelzen und Erkalten erscheint sie als eine durchscheinende harzartige Substanz und enthält weder Stickstoff noch Schwefel.

In Wasser wurde sie beim Erwärmen weich und ertheilte dem Wasser keine saure Reaction; auf befeuchtetes Lakmuspapier gelegt, macht sie dies jedoch roth. In Alkohol und Aether war sie löslich, in Alkohol sehr leicht. In Barytwasser wurde sie sehr leicht gelöst. Das Barytsalz krystallisirte beim Verdampfen nicht, sondern trocknete zu einer gummiähnlichen Masse ein. Ebenso verhält sich Kali, Soda, Ammoniak. In kohlensaurem Natron wurde sie beim Erwärmen leicht aufgelöst. Die Auflösung in Ammoniak wurde durch Chlorbarium niedergeschlagen (wie dies Berzelius angibt Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. 43, S. 64). Alle ihre alkalischen Salze schäumten wie Seifenwasser. In Kalkwasser war sie löslich und wurde

Digitized by Google

daraus ebenso wie aus dem Barytsalz von Essigsäure niedergeschlagen. Wurde das neutrale Kalksalz mit basisch essigsaurem Bleioxyd gemengt, so entstand ein reichlicher Niederschlag; auch neutrales essigsaures Bleioxyd, schwefelsaures Kupfer- und Zinkoxyd gaben reichliche Niederschläge, Queckſilberchlorid einen unbedeutenden, salpetersaures Silberoxyd einen reichlichen Niederschlag. Das neutrale Kalisalz gab dieselben Reactionen. Alle diese Niederschläge backen nicht zusammen, sondern sind weißflockig; sie werden alle in Alkohol gelöst.

Außer daß das neutrale Bleisalz unlöslich ist, passen alle diese Eigenschaften auf die Berzelius'sche Fellansäure; von Fellinsäure, Cholinsäure, Cholsäure und Cholansäure ist sie in mehreren Eigenschaften verschieden.

Ich glaube deßhalb, diesen Körper für Fellansäure halten zu dürfen; sie ist der Cholsäure nahe verwandt und Berzelius hält es selbst für möglich, daß sie eine isomere Abänderung von Cholsäure sei (Annal. Bd. 43, S. 65).

In dem Zustande, wie wir sie bei unsern Versuchen erhalten hatten, machte sie in Verbindung mit Ammoniak beinahe die ganze Masse der verfaulten Galle aus. Die Fellinsäure ist daher größtentheils verschwunden (pag. 43), die Cholinsäure ebenfalls, sowie das Bilin, dessen Metamorphose Taurin, Ammoniak und Fellansäure gegeben hat.

Die Zusammensetzung dieser Säure, die nicht mit Kali behandelt worden, war, nachdem sie bei 130° geschmolzen und getrocknet worden:

0,404 gab 1,047 CO^2 und 0,360 H^2O
0,539 „ 1,407 „ „ 0,478 „

			At.	berechnet
C	70,74	71,28	50	71,48
H	9,90	9,85	80	9,50
O	19,36	18,87	10	19,02.

Digitized by Google

Sie wurde in stark verdünntem, überschüssigem Ammoniak aufgelöst und salpetersaures Silberoxyd zugesetzt. Es entstand ein weißes, flockiges Silbersalz, das beim Auswaschen zum Theil in Wasser gelöst wurde und daher nicht neutral sein konnte.

Bei 110° getrocknet, war das Salz nicht ungefärbt geblieben:

0,748 gab 0,057 Ag., also 0,061 Ag. O.

Silberoxyd	8,16
Fellansäure	91,84
	100,00.

0,632, worin 0,580 organische Substanz, gab 1,534 CO^2 und 0,516 H^2O.

	At.		berechnet
C 72,21	150	11268,0	71,98
H 9,81	238	1487,5	9,50
O 17,98	29	2900,0	18,52
100,00		15655,5	100,10.

Dieses Salz ist, wie aus den folgenden Analysen des Barytsalzes hervorgeht, weder neutral, noch sauer, sondern besteht aus:

$2\,(C^{50}H^{78}O^9 + H^2O) + (C^{50}H^{78}O^9 + Ag.\,O)$.

Nach dieser Zusammensetzung beträgt das Silberoxyd in 100 Theilen 8,48, der Versuch hatte 8,16 % gegeben. Ich halte denn auch in Uebereinstimmnng mit nachstehendem Barytsalz, die dem Silbersalz gegebene Ausdrucksweise für die richtige.

Dieselbe Säure wurde in Barytwasser gelöst, CO^2 durchgeleitet, erwärmt, filtrirt und ausgedampft und das Barytsalz bei 130° getrocknet.

0,627 gab 0,076 SO^3 BaO, worin 0,050 BaO.

Digitized by Google

Ba O	8,00
Fellansäure	92,00
	100,00

0,423, worin 0,389 organische Substanz, gab 1,024 $C O^2$ und 0,337 $H^2 O$:

gegeben	At.		berechnet
C 71,90	100	7512,00	72,24
H 9,63	158	985,92	9,48
O 18,47	19	1900,00	18,28
100,00		10397,92	100,00.

Die Berechnung verlangt 8,4 % Ba O; der Versuch hat 8,0 gegeben. Dies ist nun:

$$(C^{50} H^{78} O^9 + Ba O) + (C^{50} H^{78} O^9 + H^2 O).$$

Die wasserfreie Fellansäure wird demnach sein $C^{50} H^{78} O^9$ und unterscheidet sich durch $H^2 O$ von Fellinsäure.

Die Zusammensetzungen der Fellansäure und Fellinsäure nähern sich außerordentlich; vielleicht sind sie isomer, aber waren unsere Stoffe rein, was hier in der That schwer zu bestimmen ist, so sind sie von einander durch $H^2 O$ verschieden.

Vergleichen wir nun was Gorup-Besanez (Untersuchungen über Galle, pag. 17) angegeben, mit dem, was wir bei einem gleichfalls verfaulten Gallstoffe, der die Hauptmasse der Galle ausmacht, gefunden haben, so sehen wir eine sehr große Uebereinstimmung. Er fand nämlich (C = 75)

C 72,51	72,97
H 9,78	9,86
O 17,71	17,17

was mit unsern Resultaten nahe übereinkommt. Der Kohlenstoffgehalt ist hier etwas höher, aber Gorup-Besanez hat vielleicht noch Fett mit seiner Substanz gemengt gehabt, wenig-

Digitized by Google

ſiens hat er kein Mittel angegeben, wodurch dieſe entfernt worden wären.

Nach Berzelius wird die Fellanſäure durch Salzſäure in Dyslyſin verwandelt; die von uns unterſuchte Subſtanz beſitzt dieſe Eigenſchaft und ſie läßt in Salzſäure gelöſt nichts zurück. Die Unterſuchung dieſes Dyslyſins war daher von Wichtigkeit.

Nach ſechsſtündigem Kochen mit Salzſäure von 1,13 ſpec. Gewicht wurde die harzartige Subſtanz mit Waſſer ausgezogen und das Ungelöſte mit wenig Alkohol ausgekocht; dieſes wurde zum Theil darin gelöſt, zum Theil nicht (Dyslyſin). Das Aufgelöſte ſetzte beim Erkalten einen pulverförmigen Stoff ab (Cholinſäure) und es gab der erkaltete Alkohol mit Barytwaſſer einen reichlichen Niederſchlag, der in Alkohol löslich war, alſo Fellinſäure. Die Fellanſäure war alſo ſchon gänzlich verſchwunden, und da in der ſauren wäſſerigen Flüſſigkeit und dem Waſchwaſſer, die zur Trockne verdampft wurden, kaum eine Spur einer feſten Subſtanz zurückgeblieben, ſo war die Fellanſäure bei ſechsſtündigem Kochen mit Salzſäure ſchon in Fellinſäure, Cholinſäure und Dyslyſin verwandelt. — Inzwiſchen wurde, um Alles in Dyslyſin zu verwandeln, die alkoholiſche Löſung der Fellinſäure, ſammt der abgeſetzten Cholinſäure verdampft und der Rückſtand nochmals mit Salzſäure ſo lange gekocht, bis nichts mehr in Alkohol aufgelöſt wurde; hierbei war jedoch ein Theil in Dyslyſin, das nicht in Aether gelöſt wird, übergegangen. Was in Alkohol nicht, in Aether aber aufgelöſt, worden, hatte bei 130° getrocknet die folgende Zuſammenſetzung:

0,431 gab 1,202 C O^2 und 0,364 H^2 O.

		At.	
C	76,38	100	76,38
H	9,34	148	9,39
O	14,28	14	14,23

Digitized by Google

Dies ist nun Dyslysin aus Fellansäure bereitet. Es hat dasselbe eine Zusammensetzung, die mit dem in pag. 27 erwähnten, aus frischer Galle mit $Cl^2 H^2$ bereiteten Dyslysin gänzlich übereinstimmt.

Läßt man Galle noch länger faulen, so wird eine andere Säure als Hauptbestandtheil gebildet; die Fellansäure ist verschwunden und es ist dafür eine krystallinische Säure zum Vorschein gekommen, die nach Gorup-Besanez (l.pag. 22) folgende Zusammensetzung hat (C = 75)

C	69,34	69,59
H	9,98	10,08
O	20,68	20,33
	100,00	100,00.

Diese Säure nennt Berzelius Cholsäure; ihre Zusammensetzung wird ausgedrückt durch:

			berechnet.
C	100	7512,00	69,25
H	166	1035,84	9,55
O	23	2300,00	21,20
		10847,84	100,00 =

$$2\,C^{50}H^{72}O^6 + 11\,H^2O.$$

Durch Kochen von Galle mit Alkalien erhielt Demarcay dieselbe Säure, die nach Dumas und Pelouze besteht aus (C = 76,437):

C 68,5
H 9,7
O 21,8

und wofür sie $C^{42}H^{72}O^{10}$ berechnen.

Theyer und Schlosser fanden für dieselbe Säure (C = 76,437):

Digitized by Google

C	70,10	70,07	70,23	70,36
H	9,79	9,85	9,77	9,74
O	20,11	20,08	20,00	19,90

und berechnen $C^{42}H^{76}O^{9}$. Für das Aequivalentgewicht fanden sie 4410 — 13269 — 5257 — 4892 — 3929 — 4368. — Wird der Kohlenstoff nach 75,12 berechnet, so stimmen die Resultate von Theyer und Schlosser vollständig mit denen von Gorup-Besanez überein.

Während wir aus späteren Versuchen eine genauere Aequivalentgewichtsbestimmung dieser Säure, durch Kochen von Galle mit Kali, zu erhalten hoffen, stimmen die Resultate der Versuche von Theyer und Schlosser, nach 75,12 berechnet, vollständig mit

	At.	berechnet.
C	100	69,25
H	166	9,55
O	23	21,20 =

$2\,(C^{50}H^{72}O^{6}) + 11\,H^{2}O$. In den Salzen wahrscheinlich $C^{50}H^{72}O^{6} + 5\,H^{2}O$. Es bleibt jedoch die Frage, ob ihrer sogenannten Cholsäure nicht noch Fellinsäure oder Cholinsäure beigemengt war.

Vielleicht ist die von Gmelin angegebene stickstoffhaltige Cholsäure Cholas ammoniæ, oder Bilicholsäure gewesen, mit einem Minimum von Bilin, oder Bilicholas ammoniæ, oder der pag. 43 genannte Körper.

Platner (Natur und Nutzen der Galle, pag. 120) hat eine Methode angegeben, um reine Säure zu erhalten, die krystallisirt ist und von ihm auch Cholsäure genannt wurde; er mengt nämlich ein Kilogramm frische Galle mit 100 — 120 Tropfen Schwefelsäurehydrat, filtrirt und stellt das Ganze in einer flachen Schale bei 20 — 40° R. an die Luft. Es krystallisirt hierbei zuweilen eine Menge von 10 gram. von dieser Säure heraus.

Digitized by Google

Diese Säure Platners habe ich nicht untersucht; sie ist stickstoffhaltig. Platner gibt davon an, daß der Zutritt der Luft zu ihrer Entstehung unumgänglich nöthig sei; in Alkalien wird sie leicht aufgelöst und gibt mit Kupfer-, Blei-, Silber- und Queckſilbersalzen auflösliche Verbindungen. Ueber diese Säure kann ich jetzt nichts Näheres mittheilen; ich habe sie bei der von mir befolgten Methode der Gallanalyse nie zum Vorschein kommen sehen.

Obengenannte Cholsäure, durch Kochen mit Kali aus der Galle erhalten, darf hiermit nicht verwechselt werden. Die Bereitungsweise derselben hat man so erklärt, daß $C\,O^2$ aus den Gallbestandtheilen austrete, allein ich habe nirgends den Beweis dafür gefunden.

Was für ein Aequivalentgewicht nun auch obengenannte Cholsäure habe, so ist man klar über die Veränderung des Bilins, das vollständig in Fellinsäure, Cholinsäure oder Dyslysin — alle $= C^{50}H^{72}O^6 + n.\,aq.$ — Ammoniak und Taurin umgesetzt werden kann, wenn es beim Verfaulen als letztes Produkt Cholsäure, oder als vorletztes Produkt Fellansäure gibt. Durch Faulen wird ja nichts Anderes gebildet, als eine der genannten Säuren, Ammoniak und Taurin. Das Kochen mit einem Alkali kann daher die Cholsäure nicht unter Verlust von $C\,O^2$ des Gallstoffes hervorbringen. Daß Cholsäure von Salzsäure in Dyslysin verwandelt werde, hat Berzelius gezeigt. Hiermit ist also auch die Verbindung angedeutet, die zwischen der Zusammensetzung beider und aller bis jetzt beschriebenen Körper besteht.

Erinnern wir nur kürzlich an alles bis hieher Beschriebene, so sehen wir durch Salzsäure und durch Faulen stets aus der Galle zum Vorschein treten:

Taurin, Ammoniak und $C^{50}H^{72}O^6 + n.\,aq.$ Letzteres

Digitized by Google

bildet verschiedene Körper, indem es die Elemente von Wasser aufnimmt, oder dieselben fahren läßt.

Dyslysin in Aether unlöslich . .	$C^{50}H^{72}O^6$ (?)
Dyslysin in Alkohol unlöslich . .	$C^{50}H^{72}O^6 + \frac{1}{2}H^2O$
Dyslysin in kochendem Alkohol löslich	$C^{50}H^{72}O^6 + H^2O$
Cholinsäure	$C^{50}H^{72}O^6 + 2H^2O$
Fellansäure	$C^{50}H^{72}O^6 + 3H^2O$
Fellinsäure	$C^{50}H^{72}O^6 + 4H^2O$
Cholansäure	unbekannt.
Cholsäure	$C^{50}H^{72}O^6 + 5H^2O$ (?)

Die Cholansäure gehört zu dieser Reihe, aber wir kennen ihre Zusammensetzung noch nicht; wahrscheinlich ist sie isomer mit einer der genannten Säuren.

Dies sind die Körper, die die Hauptmasse der Zersetzungsprodukte bilden, welche von Bilin abgeleitet werden und deren Kenntniß uns den Weg bahnt beim Aufbauen einer hypothetischen Vorstellung über die Zusammensetzung des Bilins selbst, das in der Galle, wie sie im Thiere vorkommt, den Hauptbestandtheil ausmacht. Wenn wir ja, auf welche Weise wir sie auch analysiren, stets $C^{50}H^{72}O^6$ + n. aq. Ammoniak und Taurin und sonst nichts zum Vorschein treten sehen, so muß Bilin die Elemente dieser Stoffe enthalten.

Genauere Aequivalentgewichtsbestimmungen müssen unsere Kenntniß dieser Körper noch vervollständigen; von einigen habe ich solche gar nicht erhalten können; über das Aequivalentgewicht der Cholinsäure bin ich im Ungewissen geblieben; auf welchen Gründen die Bestimmung der Formeln für Fellan- und Fellinsäure beruht, habe ich mitgetheilt.

Was diese Ansicht noch näher bestätigt, ist der Umstand, daß in älter werdender Galle erst die Fellinsäure und Cholinsäure zu- und das Bilin abnimmt, Ammoniak mit den Säu-

Digitized by Google

ren verbunden und durch Kali mehr und mehr nachweisbar wird; daß endlich das Taurin zunimmt. Ferner, daß beim fortschreitenden Aelterwerden der Galle das Bilin stets abnimmt, und an die Stelle der Fellinsäure und Cholinsäure Fellansäure und Cholansäure kommen; daß endlich das Bilin gänzlich zersetzt wird und dann die Fellinsäure beinahe verschwunden ist, sowie Fellan- und Cholansäure, und daß die Cholsäure zuletzt die Stelle aller andern einnimmt. Alle diese Säuren werden nun von Salzsäure in Dyslysin verwandelt und das Dyslysin von Kali in Alkohol wieder in Cholinsäure und Fellinsäure. Es ist daher nicht zu verkennen, daß der eine Stoff das Material für alle andern liefert. Sind die Aussprüche der Analyse wahr, so sind Dyslysin, Fellinsäure, Cholinsäure, Fellansäure, Cholansäure und Cholsäure Körper, die sich zu einander verhalten wie Amylum, Gummi, Pflanzenschleim, Rohrzucker, Traubenzucker, Milchzucker, Glycose.

Analyse getrockneter, nicht ganz frischer Galle.

Ochsengalle von sechs verschiedenen Thieren, 3 — 7 Tage alt, wurde im Winter zur Trockene verdampft, mit absolutem Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung mit thierischer Kohle entfärbt, welche mit Salzsäure ausgezogen, mit Wasser ausgewaschen und mit Alkohol ausgezogen worden war, hierauf der Alkohol bis beinahe zur Trockene abdestillirt und die zurückbleibende ungefärbte Masse mit Aether übergossen. Den folgenden Tag, bei nicht sehr niedriger Temperatur der umgebenden Luft,

Digitized by Google

war Alles in nadelförmige Krystalle verwandelt*). Diese krystallisirte Masse wurde nun wiederholt mit Aether ausgezogen, in Wasser gelöst und durch neutrales essigsaures Bleioxyd präcipitirt. Es entstand ein reichlicher Niederschlag, der gesammelt und mit kaltem Wasser gewaschen wurde. Bei 120° wurde er, nach langem Erwärmen in einem trockenen Luftstrom, nach und nach wasserfrei, indem aus dem Respirator das Wasser in kurzen Intervallen von etwa einer Sekunde als kleine Tropfen abfloß. Als die Masse über 100° erwärmt war, verdampfte noch eine reichliche Quantität Wasser. Dieses Bleisalz mußte noch ein wenig Chlorblei und schwefelsaures, auch phosphorsaures Bleioxyd enthalten, wiewohl wegen des absoluten Alkohols nur in sehr geringer Menge. Das Salz war fast vollkommen weiß; ich nenne es das erste Bleisalz.

Zu der Flüssigkeit, die von diesem Bleisalze abfiltrirt worden und die sauer reagirte und durch einen weiteren Zusatz von neutralem essigsaurem Bleioxyd nicht mehr präcipitirt wurde, wurde nun basisch essigsaures Bleioxyd gefügt, doch in der Menge, daß die Flüssigkeit noch sauer blieb, damit die Kohlensäure der Luft nicht störend einwirken konnte. Es entstand ein reichlicher vollkommen weißer Niederschlag, der abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen wurde. Auch dieser war sehr schwer und nicht anders als auf obengenannte Weise bei 130° vollkommen trocken zu erhalten. Ich nenne es zweites Bleisalz.

Erstes Bleisalz.

0,929 desselben wurde verbrannt. Es blieb ein Gemenge von Bleioxyd, schwefelsaurem und phosphorsaurem Bleioxyd

*) In frischer Galle bleibt stets auf diese Weise ein Theil unkrystallisirt, zuweilen auch in alter Galle; es ist dies noch nicht metamorphosirtes Bilin. Krystallisirt alles, so ist das Bilin völlig zersetzt und es hat die Substanz die Natur von frischer Galle verloren.

Digitized by Google

zurück; die Menge davon betrug 0,187; durch langfortgesetztes Erhitzen war alles Blei oxydirt worden*).

*) Die Bestimmung des mit dem organischen Stoffe verbundenen Bleioxyds ist auf diese Weise nicht genau, aber ich gebe diese und ähnliche Resultate auch nur an, um sie mit dem vergleichen zu können, was früher auf dieselbe Weise gefunden wurde. Um die Quantität Bleioxyd, die mit der Gallensubstanz verbunden ist, in ihrem wahren Werthe zu erhalten, hätten Phosphorsäure, Schwefelsäure und Chlor besonders bestimmt werden müssen.

Der Schwefelgehalt des Bilins ist für die Bestimmung des Bleioxyds beim Verbrennen eines Bleisalzes gleichfalls störend; es wird Schwefelblei gebildet, das zum Theil in schwefelsaures Bleioxyd verwandelt wird und daher als Pb O, S O^3 gewogen werden soll (pag. 10). Der hieraus entstehende Fehler ist jedoch bei diesen Salzen gering, nicht so bei Salzen von frischer Galle. Indeß ist im Ganzen die darin befindliche Menge des Schwefels nur gering. Auf 19,5 % Bleioxyd ist in einigen Salzen nur 1,8 % Schwefel. Bleibt nun aller dieser Schwefel mit dem Blei verbunden, so wird immer das Gewicht größer ausfallen, zumal in frischer Galle, bei der die organischen Substanze der Bleisalze, z. B. die, welche pag. 9 genannt ist, 4 % S enthält. Ein Theil des Schwefels bildet also S O^3, Pb O und S Pb. Aber während des Verbrennens wird Schwefel ausgetrieben. Zucker, essigsaures Blei und ein wenig Schwefel wurde zusammengemengt und verbrannt; es entwickelte sich viel schwefelige Säure und blieb nur eine Spur Schwefelblei und etwas schwefelsaures Bleioxyd zurück.

Genau ist also diese Methode nicht, und ich werde sie auch nicht anwenden, wo es sich, wie in später folgenden Analysen, um Bestimmungen von Stoffen handelt, für deren Reinheit wir auch in anderer Hinsicht einstehen zu können hoffen; für den Zweck, zu welchem die ersten Analysen gemacht wurden, glaube ich, daß wir uns mit einer einfachen Verbrennung begnügen können.

Keinen Falls jedoch ist alles schwefelsaure Bleioxyd, das bei der Verbrennung dieser Salze zurückbleibt, aus dem Schwefel des Bilins entstanden, denn je mehr sie von Sulfaten befreit sind, desto weniger schwefelsaures Bleioxyd oder Schwefelblei bleibt zurück.

In Bleisalzen von frischer Galle, welche bis 4 % S in dem organischen Stoff enthalten, ist einfaches Verbrennen gänzlich zu verwerfen; man behält dann eine reichliche Menge schwefelsaures Bleioxyd und Schwefelblei über. (Siehe pag. 10.)

Soviel ist jedoch sicher, daß, wenn man den unverbrennlichen Rück-

Digitized by Google

I. 1,145, worin 0,915 organischer Stoff, gaben 2,190 C O^2 und 0,716 H^2 O.

II. 1,045, worin 0,835 organischer Stoff, gaben 2,017 C O^2 und 0,664 H^2 O.

0,623, worin 0,498 organischer Stoff, gaben

44 CC Stickstoff vor dem Versuch bei 14° und 759,3 mm.
60 „ „ nach „ „ „ 14°,25 „ 758,2 „
C = 75,12.

	I.	II.
C	65,35	65,96
H	8,71	8,84
N	3,82	8,82
OS	22,12	21,38
	100,00	100,00.

Zweites Bleisalz.

0,547 gab 0,187 Bleioxyd, phosphorsaures und schwefelsaures Bleioxyd, kein Blei.

I. 0,584, worin 0,384 organische Substanz, gaben 0,934 C O^2 und 0,316 H^2 O.

II. 0,743, worin 0,489 organische Substanz, gaben 1,200 C O^2 und 0,405. H^2 O.

0,686, worin 0,451 organische Substanz, gaben

44 CC Stickstoff vor dem Versuch bei 12°,25 und 747 mm.
58 „ „ nach „ „ „ 12° „ 746,8 „

---

stand abzieht, die Menge des organischen Stoffes aus genannten Gründen eher zu klein als zu groß ausfallen muß, und die Quantität C H und N in diesen Bleisalzen daher eher zu hoch als zu niedrig angegeben wird.

Digitized by Google

	I.	II.
C	66,44	67,01
H	9,14	9,20
N	3,66	3,66
OS	20,76	20,13
	100,00	100,00.

Dieſes zweite Bleiſalz, welches wir in Betreff der organiſchen Stoffe für rein halten dürfen, ergibt, wie wir ſehen, eine bedeutende Abweichung gegen alle andern Analyſen, die von der ſogenannten Choleinſäure angeſtellt worden ſind.

Was das erſte Bleiſalz anbetrifft, ſo muß ich bemerken, daß die aus demſelben erlangten analytiſchen Reſultate noch aus einem andern Grunde unrichtig ſind; ich habe nämlich verſäumt, die Flüchtigkeit des Chlorbleies (aus dem Kochſalze der Galle) zu beachten. Es iſt daher ſo viel weniger organiſche Subſtanz verbrannt, als berechnet worden, und C, H und N mußten alſo aus dieſem Grund zu niedrig ausgefallen ſein und wegen des Schwefelgehalts des Bilins wiederum zu hoch. Ich ſchlug deßhalb den folgenden Weg ein und würde die auf die auf die frühere Art erlangten analytiſchen Reſultate des erſten Salzes gar nicht mitgetheilt haben, wenn ich nicht damit die Aufmerkſamkeit auf eine Quelle von Fehlern lenken wollte, deren Nichtbeachtung Andere irre geleitet hat.

Dieſe Verſuche wurden mit zwei Partien Ochſengalle vorgenommen; die eine Partie von 20 verſchiedenen Thieren genommen (I.), die andere von 14 (II.). Dieſe Subſtanzen waren einige Tage alt, jedoch nicht älter als 12 Tage (im Winter). Die Ochſengalle wurde im Waſſerbade zur Trockene verdampft, ſodann mit Alkohol von 30° ausgezogen und mit gereinigter thieriſcher Kohle entfärbt. Bei Anwendung von nicht abſolutem Alkohol konnte die Galle nicht vollkommen farblos

Digitized by Google

erhalten werden. Bis zu dünner Syrupconsistenz eingedampft, wurde sie einigemal mit Aether ausgezogen und darauf in schwachem Alkohol aufgelöst und mit einer Auflösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd in Alkohol von 30°, der im Ueberschuß zugesetzt wurde, präcipitirt. Der flockige, fast weiße Niederschlag wurde nach dem Absetzen filtrirt. Die Flüssigkeit konnte nicht vollkommen hell filtrirt werden und hatte eine bernsteingelbe Farbe. Dieses Bleisalz, mit Alkohol gewaschen, nenne ich Bleisalz aus Alkohol. Es wurde nur in geringer Menge erhalten. Die davon getrennte Flüssigkeit, die essigsaures Blei im Ueberschuß enthielt und sauer reagirte, wurde durch Alkohol nicht getrübt, durch Wasser milchweiß; der durch Wasser hervorgebrachte Niederschlag konnte nicht auf einem Filter gesammelt werden. Es wurde eine wässerige Auflösung von essigsaurem Bleioxyd zugesetzt und dann mit Wasser eine große Menge eines vollkommen weißen Bleisalzes niedergeschlagen, das abfiltrirt und mit Wasser ausgewaschen wurde. Auch diese Flüssigkeit lief nicht vollkommen hell durch, sie reagirte sauer. Dieses Bleisalz nenne ich Bleisalz mit neutralem essigsaurem Blei und Wasser niedergeschlagen; es war vollkommen in Alkohol löslich.

Zu der abgelaufenen Flüssigkeit wurde basisch essigsaures Bleioxyd gesetzt, wodurch aufs Neue eine reichliche Menge eines vollkommen weißen Niederschlags erhalten wurde; es wurde nur so lange basisch essigsaures Bleioxyd zugesetzt, als die Flüssigkeit noch sauer blieb. Der Niederschlag wurde mit Wasser ausgewaschen; ich bezeichne es als Bleisalz durch basisch-essigsaures Bleioxyd. Die Menge davon war beträchtlich, obwohl etwas geringer als die des vorhergehenden Salzes. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit wurde nun mit Ammoniak im Ueberschuß vermischt. Es wurde dadurch wieder ein weißes Salz niedergeschlagen, das abfiltrirt wurde; nennen wir es

Digitized by Google

Bleisalz durch basisch essigsaures Bleioxyd und Ammoniak. Die Menge davon war ungefähr ¼ von dem Letztgenannten. Dieses sowohl, als das Bleisalz durch basisch essigsaures Bleioxyd wurden an der Luft getrocknet, mit Alkohol ausgezogen, um das basisch essigsaure und das gebildete kohlensaure Bleioxyd, das mit niedergeschlagen wurde, zurückgehalten; die helle alkoholische Lösung wurde auf einem Wasserbade verdampft und unter den genannten Namen analysirt.

Endlich wurde die letzte Flüssigkeit durch H^2S von Blei befreit und nach wiederholtem Filtriren abgedampft. Was übrig blieb, enthielt nothwendig alle Soda der Galle in Verbindung mit Essigsäure und essigsaures Ammoniak. Die rückständige Masse wurde in Alkohol gelöst, Schwefelsäure zugesetzt, und das in Alkohol unlösliche schwefelsaure Natron abfiltrirt. Zur abfiltrirten Flüssigkeit wurde neutrales essigsaures Bleioxyd gesetzt zur Entfernung der Schwefelsäure, und das niedergeschlagene schwefelsaure Bleioxyd abfiltrirt. Endlich wurde durch H^2S das in Lösung gebliebene Blei entfernt, das Schwefelblei abfiltrirt und die helle alkoholische Flüssigkeit, die nun essigsauren Ammoniak und Essigsäure enthielt, zur Trockene verdampft. Der Rückstand enthielt Bilin, Taurin, Glycerin (?), Extractstoffe.

Die folgenden Stoffe werden nur von zwei verschiedenen Mengen Galle I. und II. erhalten und rühren also von ganz verschiedenen Bereitungen her.

Von I. ist das Bleisalz durch neutrales essigsaures Blei mit Wasser noch in zwei Theile geschieden; nämlich was zuerst niedergeschlagen wurde, wurde abgesondert gehalten a, aus der hiervon abgegossenen Flüssigkeit wurde durch eine neue Menge essigsauren Bleioxyds ein zweiter Niederschlag b erhalten.

Bei dieser einfachen Trennungsweise mußte es klar wer-

Digitized by Google

den, ob in nicht ganz frischer, durch thierische Kohle entfärbter und getrockneter Galle mehrere Stoffe vorkommen, oder ob man dieselbe als choleinsaure Soda betrachten durfte.

Von dem ersten Augenblicke an zeigte es sich, inwiefern Berzelius Behauptung, in Betreff der vollständigen Fällung der Galle, selbst getrockneter, mit basisch essigsaurem Bleioxyd richtig ist. Nach dem Präcipitiren mit neutralem und basisch-essigsaurem Bleioxyd und Ammoniak blieb in der Flüssigkeit, welche Blei im Ueberschuß enthielt, ein damit unverbindbarer Stoff zurück. Es ist deßhalb nicht richtig, zu behaupten, daß die Galle vollständig durch basisch essigsaures Bleioxyd niedergeschlagen werde*).

Ich gehe nun erst zur Behandlung der Bleisalze über, die absichtlich auf die angegebene Weise bereitet sind, um die Galle so wenig als möglich umzuändern, obwohl schon die Art der Bereitung vermuthen läßt, daß sie nicht frei von Beimischungen seien, sondern mehrere Substanzen enthalten mußten.

Bleisalz aus Alkohol. (pag. 59.)

Eine kleine Menge eines spröden und pulverisirbaren, vollkommen weißen, und außer Fettsäure der Galle keine organischen Substanzen enthaltenden Bleisalzes — größtentheils aus Chlorblei, schwefelsaurem und phosphorsaurem Bleioxyd bestehend — wurde durch Zufügen einer alkoholischen Lösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd zu der alkoholischen Auflösung

*) Beim Behandeln von frischer Galle auf gleiche Weise ist die Menge der Substanzen, die durch basisch-essigsaures Bleioxyd und Ammoniak nicht niedergeschlagen werden, unvergleichbar größer, und enthält einen Stoff, der sich beim Verdampfen in einen durch basisch-essigsaures Bleioxyd sehr wohl präcipitirbaren Körper metamorphosirt. Dieser Körper ist Berzelius' Bilin. (Siehe weiter unten.)

Digitized by Google

der sogenannten gereinigten Galle abgeschieden. Ich bezweckte mit dieser Trennung die folgenden Niederschläge reiner zu erhalten und erreichte auch theilweise damit meine Absicht. Vollständig von Fettsäuren befreit, die schon theilweise mit Aether ausgezogen waren, konnte indessen die abfiltrirte Flüssigkeit nicht erhalten werden, weil die fettsauren Bleisalze wohl schwer löslich, aber nicht unlöslich in einer kalten alkoholischen Gallauflösung sind. Selbst Chlorblei, vor Allem das schwefelsaure und phosphorsaure Bleioxyd, wurde auf diese Weise nicht vollständig niedergeschlagen, sondern zum Theil noch in der Flüssigkeit durch die Galle aufgelöst erhalten. Von Chlorblei war nur eine Spur übrig geblieben, zu deren Abscheidung eine vorhergehende Fällung mit einer alkoholischen Auflösung von essigsaurem Bleioxyd recht nützlich ist, um so mehr, weil Chlorblei, wie wir sahen, beim Erhitzen sich leicht verflüchtigt und man daher eine ausführliche Bestimmung von Chlor, Schwefelsäure und Blei machen muß, wenn man beim Verbrennen des sogenannten choleinsauren Bleioxyds keinen Verlust an unorganischem Rückstand erleiden will.

Bleisalz mit neutralem essigsaurem Bleioxyd und Wasser niedergeschlagen. (pag. 59.)

In diesen Bleisalzen mußten zwar Spuren von fettsauren Bleisalzen eingemengt sein, sie wurden jedoch einstweilen ohne weitere Vorbereitung analysirt. Sogleich komme ich auf den von Fettsäuren gereinigten organischen Stoff, der darin vorkommt, zurück. Sie waren in Alkohol vollständig löslich.

Bei 130° lang getrocknet gab (C = 75,12):

I. a. 0,568 Substanz, 0,133 Bleioxyd und schwefelsaures und phosphorsaures Bleioxyd, mit einer kaum bemerkbaren Spur Chlorblei (das bei einem Ueberschuß von Bleioxyd nicht flüchtig ist).

Digitized by Google

0,587, worin 0,450 organische Substanz, 1,117 C O^2 und 0,366 H^2 O.

b. 0,926 gab 0,206 unverbrennbaren Rückstandes.

0,769, worin 0,598 organische Substanz, gab 1,482 C O^2 und 0,498 H^2 O.

	a.	b.
C	67,78	67,65
H	9,04	9,23.

II. 0,843 der zweiten Bereitung gab 0,180 unverbrennbaren Rückstandes.

1) 0,659, worin 0,518 organische Substanz, gab 1,306 C O^2 und 0,433 H^2 O.

2) 0,656, worin 0,516 organische Substanz, gab 1,300 C O^2 und 0,430 H^2 O.

1,841, worin 1,448 organische Substanz, gab:

51,5 CC Stickstoff vor dem Versuch bei 15°,3 und 739,5 mm.
99 „ „ nach „ „ „ 18° „ 739,5 „

C	67,65	67,60
H	9,29	9,26
N	3,42	3,42
OS	19,64	19,72
	100,00	100,00.

Die Uebereinstimmung zwischen a und b, dem zuerst und zuletzt abgesetzten Stoffe, und zwischen I. und II., von ganz verschiedenen Bereitungsweisen und verschiedenen Gallsorten, ist, wie wir sehen, vollkommen. Wir kommen sogleich auf diese Bleisalze näher zurück. Sie enthalten noch Fettsäuren und andere Bleisalze, daher die angegebene Zusammensetzung die eines unreinen Stoffes ist.

Digitized by Google

Bleisalz durch basisch essigsaures Bleioxyd. (pag. 59.)

Nachdem der zuletzt erwähnte Niederschlag abgeschieden, wurde zu der wässerigen, noch mit etwas Alkohol vermischten Lösung basisch essigsaures Bleioxyd gesetzt, jedoch nur so viel, daß die Flüssigkeit in saurer Reaktion blieb. Der mit Wasser ausgewaschene Niederschlag war nur zum Theil in Alkohol löslich; es blieb eine Menge kohlensaures Bleioxyd und ein organischer Stoff ungelöst zurück, über welchen ich das Genauere mittheilen werde. Die ganze Quantität wurde deßhalb mit Alkohol behandelt, die erhaltene Lösung verdampft und der Rückstand bei 130 ° getrocknet. Die warme alkoholische Auflösung setzte beim Erkalten in II. einen weißen Bodensatz ab, der abfiltrirt wurde. Hierin konnten nun keine Fettsäuren mehr enthalten sein, da dieselben in dem zuletzt erwähnten, mit neutralem essigsaurem Bleioxyd präcipitirten Salze zurückgehalten worden sein müssen. Die analytischen Resultate waren:

I. 1,052 gaben 0,312 unverbrennlichen Rückstandes, worin wiederum schwefelsaures Bleioxyd enthalten war. Die Verbrennung wurde so lange fortgesetzt, daß kein Blei zurückgeblieben war.

0,636, worin 0,447 organische Substanz, gab 1,085 CO^2 und 0,372 H^2O.

1,805, worin 1,270 organische Substanz, gab

80 CC Stickstoff vor dem Versuch bei 14° 7 und 750,1 mm.
111 „ „ „ nach „ „ „ 14° „ 746,7 „

II. 1,201 gab 0,366 unverbrennlichen Rückstand.

a. 0,760, worin 0,528 organische Substanz, gab 1,289 CO^2 und 0,440 H^2O.

b. 0,875, worin 0,609 organische Substanz, gab 1,480 CO^2 und 0,507 H^2O.

Digitized by Google

2,060, worin 1,332 organische Substanz, gab
50 CC Stickstoff vor dem Versuche bei 12°8 und 749,7 mm.
89,5 „ „ „ nach „ „ „ 15°8 „ 749,4 „

	I.	II. a.	II. b.
C	66,28	66,66	66,36
B	9,25	9,26	9,25
N	2,89	3,39	3,39
OS	21,58	20,69	21,00
	100,00	100,00	100,00.

Bleisalz durch basisch essigsaures Bleioxyd und Ammoniak. (pag. 59.)

Dieses Bleisalz enthielt eine sehr große Menge kohlensaures Bleioxyd und eine organische Substanz, worüber später das Nähere; nachdem es getrocknet worden, wurde es mit Alkohol ausgezogen und der Alkohol verdampft. Beim Verdampfen setzte sich aus dem Alkohol auf's Neue ein Bodensatz von einem organischen Bleisalze ab, und es wurde die Auflösung wiederum filtrirt und abgedampft. Der Rückstand, bei 130° getrocknet, war, wie alle früher genannten Bleisalze, weiß von Farbe, in Alkohol fast löslich, doch nicht vollkommen.

I. 0,843 gab 0,296 unverbrennlichen Rückstand, worin wieder eine neue Quantität schwefelsauren Bleioxydes.

a. 0,637, worin 0,413 organische Substanz, gab 1,002 CO^2 und 0,350 H^2O.

b. 0,802, worin 0,520 organische Substanz, gab 1,256 CO^2 und 0,436 H^2O.

2,230, worin 1,447 organische Substanz, gab:
49 CC Stickstoff vor dem Versuche bei 14° und 756 mm.
91,5 „ „ „ nach „ „ „ 15° „ 757 „

Digitized by Google

	a.	b.
C	66,25	65,95
H	9,41	9,31
N	3,50	3,50
O S	20,83	31,24
	100,00	100,00

II. 0,466 gab 0,139 unverbrennbaren Rückstand, ebenfalls mit ein wenig schwefelsauren Bleioxyds.

0,560, worin 0,393 organische Substanz, gab 0,952 CO^2 und 0,332 H^2O.

C 66,14
H 9,39.

Es geht aus diesen analytischen Resultaten von drei ganz verschiedenen Bleisalzen und drei verschiedenen Gallsorten hervor, daß die Zusammensetzung des in denselben enthaltenen organischen Stoffes ziemlich gleichförmig bleibt. Wo der Wasserstoff zu hoch ausgefallen ist, ist der Kohlenstoff zu niedrig. In einigen mußte dieser höher sein, als er gefunden wurde, wegen der außerordentlichen Schwierigkeit, diese Substanzen zu trocknen; eine Schwierigkeit, welche um so größer ist, als der Punkt, wo einige wasserfrei werden, und der, wo sie zersetzt werden, sehr nahe beieinander liegt. Bei 100° im Wasserbade trocknen ein Paar Gramme einiger der genannten Salze selbst in einem trocknen Luftstrome nicht, während das Wasser jede Sekunde tropfenweise aus dem Adspirator fließt, ja sie können bei steigender Temperatur von 100 bis 130 und 140° in drei Stunden noch nicht wasserfrei erhalten werden.

Ein anderer Grund einer kleinen Abweichung in den Resultaten der Analysen der Bleisalze, durch basisch essigsaures Bleioxyd und durch dieses Salz und Ammoniak niedergeschlagen, muß hier noch mitgetheilt werden. Diese sind nämlich basische

Digitized by Google

Salze und sind vollkommen in absolutem Alkohol auflöslich, aber sie werden, nachdem sie zur Trockne verdampft sind, darin nicht mehr vollkommen hell aufgelöst. Filtrirt man die Lösung und dampft sie auf's Neue ab, so hat man ein Salz, das bei abermaliger Auflösung in Alkohol auch jetzt eine nicht vollkommen helle Flüssigkeit gibt. Beim Wiederholen geht dies so fort; es wird stets eine Spur Kohlensäure aus der Luft aufgenommen, so daß ein wenig kohlensaures Bleioxyd mit dem Salze gemengt wird, welches kohlensaure Bleioxyd nicht in Alkohol, aber ziemlich vollständig in einer alkoholischen Gallauflösung auflöslich ist. Der Kohlenstoff muß deßhalb in diesen Salzen zu niedrig ausfallen; aber so wie wir pag. 56 sahen, aus andern Gründen wieder zu hoch. Ich hielt denn auch diese Salze nicht ganz für die Analyse geeignet, und theilte nur die Resultate der Analyse mit, weil sie — während sie aus genannter Ursache zu wenig Kohlenstoff geben mußten — nichts desto weniger viel mehr gegeben haben, als bei einer früheren Untersuchung gefunden worden. Außerdem um Resultate der Analyse des organischen Stoffes der Galle zu haben, ohne daß die Galle durch chemische Behandlung Metamorphosen erlitten hätte. Bleisalze, auf deren Zusammensetzung man sich verlassen darf, müssen in kaltem Alkohol leicht und vollkommen hell aufgelöst werden.

In den erwähnten Bleisalzen mußte Bilin vorkommen in Verbindung mit Fellin- und Cholinsäure. Bilifellinsaures Bleioxyd ist in Alkohol löslich, bilicholinsaures Bleioxyd gleichfalls, und ebenso fellinsaures Bleioxyd. Aber cholinsaures Bleioxyd ist unlöslich in Alkohol und konnte deßhalb in den genannten Bleisalzen nicht enthalten sein; es wird später deutlich werden, daß wir in denselben ein Gemenge von fellinsaurem, bilifellinsaurem und bilicholinsaurem Bleioxyd hatten.

Während des Abdampfens, und besonders beim starken

Digitized by Google

Trocknen der Salze, verwandelt sich ein Theil des Bilins in Ammoniak, das sich mit der gleichzeitig entstandenen Fellinsäure vereinigt und theils entweicht, theils zurückgehalten wird, und in Taurin, das auch nicht fortgeht. Hierdurch bleibt die procentische Zusammensetzung des organischen Stoffes ungefähr dieselbe, obschon dessen Natur verändert ist. Hierdurch werden die getrockneten Bleisalze, die vorher vollständig in Alkohol löslich waren, nicht mehr vollkommen darin gelöst, weil das entstandene Ammoniak das Bleioxyd abscheidet, wenn das Bleisalz ein basisches Salz gewesen ist.

Selbst beim Stehenlassen ihrer alkoholischen Auflösungen werden diese Bleisalze zersetzt.

Ein Theil der hellen, kalten alkoholischen Auflösungen der genannten Bleisalze, zwei Monate lang in einer gut verschlossenen Flasche bei Seite gesetzt, ließ einen starken weißen Bodensatz eines organischen Salzes fallen, das sich als cholinsaures Bleioxyd enthaltend auswies.

Was also in den erwähnten Bleisalzen vorkommt, ist dasselbe, was in einigen der früher untersuchten Substanzen vorgekommen ist, nämlich in denjenigen, die im Bleisalze, bei 100° getrocknet, gegeben haben: C 65, H 9,1, N 3,5 (C = 75,85), Salze, die ich aus den Analysen von Theyer und Schlosser pag. 16 mitgetheilt habe.

Digitized by Google

Nähere Untersuchung der in den Bleisalzen enthaltenen organischen Substanzen.

Um nun diese Bleisalze von fremden Beimischungen zu reinigen, wurden verschiedene Wege eingeschlagen. Erstlich war in allen eine gewisse Menge schwefelsauren und auch phosphorsauren Bleioxyds enthalten; in den ersten, durch neutrales essigsaures Bleioxyd erhaltenen Salzen waren auch Spuren von fettsauren Salzen zugegen, obschon die Quantität der letzteren nicht groß gewesen sein konnte, da eine Reinigung durch große Quantitäten Aether vorausgegangen war, und durch vorherigen Zusatz einer alkoholischen Auflösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd ein großer Theil der fettsauren Bleisalze niedergeschlagen wurde.

Bleisalz durch neutrales essigsaures Bleioxyd und Wasser.

Dieses Salz von I. (pag. 62), das C 67,78 und 67,66 gegeben hatte, wurde in Alkohol gelöst; es wurde eine Spur cholinsauren Bleioxyds, das sich beim Erkalten des Alkohols abgesetzt, abfiltrirt, durch die Flüssigkeit H^2S geleitet, eingedampft und der Rückstand mit Aether ausgezogen, wodurch die Fettsäuren aufgelöst werden mußten. Es wurde jedoch bei dieser Behandlung ein großer Theil des organischen Stoffes mit in dem Aether aufgelöst. Der Rückstand wurde mit einer Lösung von kohlensaurem Natron übergossen, aufgelöst, zur Trockne verdampft, wieder in Wasser gelöst, mit neutralem essigsauren Bleioxyd vermischt, filtrirt, der Niederschlag aus kohlensaurem Blei und dem Bleisalze der Galle getrocknet, mit absolutem Alkohol ausgezogen, die Flüssigkeit verdampft,

Digitized by Google

der Rückstand bei 130° getrocknet. Die Zusammensetzung dieses Salzes war folgende*):

0,410 gab nach dem Verbrennen, der Oxydation mit Salpetersäure und Befeuchten und Erhitzen mit Schwefelsäure 0,100 SO^3 PbO. Also 0,080 Bleioxyd. Dieses Salz mußte nach Verhältnissen, unter denen es entstanden war, zu urtheilen, neutral sein; es war ja kohlensaures Natron und später neutrales essigsaures Bleioxyd im Ueberschuß angewandt worden.

		in 100 Th.
Bleioxyd	0,080	19,51
Gallstoff	0,330	80,41
Bleisalz	0,410	100,00.

Das Aequivalentgewicht des Gallstoffes hieraus abgeleitet beträgt 5753.

Dasselbe Bleisalz gab beim Verbrennen:

0,524, worin 0,422 organische Substanz, 1,041 CO^2 und 0,350 H^2O.

0,800, worin 0,644 organische Substanz, gab:

46 CC Stickstoff vor dem Versuche bei 18° und 760,3 mm.
61 „ „ „ nach „ „ „ 16° „ 757,2 „

Dieses Bleisalz, obschon frei von schwefelsaurem Bleioxyd, enthielt noch Schwefel. 1,312, worin 1,056 organische Substanz, mit Salpeter und kohlensaurem Natron verbrannt, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Essigsäure sauer gemacht, ließ 0,062 schwefelsaures Bleioxyd zurück, worin 0,00657 oder 0,62 % S.

Nachdem das schwefelsaure Bleioxyd abfiltrirt worden, gab salpetersaurer Baryt in der Flüssigkeit noch einen Niederschlag,

*) In der von Alkohol unaufgelösten Substanz war Taurin enthalten.

Digitized by Google

der 0,100 betrug, worin 0,01379 S oder 1,05 %, was mit 0,62 % für den organischen Stoff 1,67 % gibt.

Nach diesen Resultaten ist alsdann die Zusammensetzung dieses Bleisalzes (C = 75,12):

C	67,36
H	9,21
N	2,85
O	18,91
S	1,67
	100,00.

Suchen wir, indem wir von 5753, d. i. dem Aequivalentgewicht des organischen Stoffes, ausgehen, für diese Zusammensetzung einen Ausdruck, so finden wir Folgendes:

		berechnet
C 102	7662,24	67,31
H 172	1073,28	9,40
N 4	350,00	3,08
O 21	2100,00	18,45
S 1	200,75	1,76
	11385,27	100,00.

Die Hälfte von 11385 ist 5692, was 5753 sich so sehr nähert, als man es nur verlangen kann.

Ich werde die diesem Gemenge gegebene Formel näher auseinandersetzen. Bevor ich darin Schwefel als organischen Bestandtheil gefunden hatte, habe ich dafür berechnet $C^{52} H^{84} N^2 O^{12}$; das ist die in den „Holländischen Beiträgen" I. S. 104 mitgetheilte Formel, die für C, H, N ungefähr diese Menge gibt. Schwefel ist jedoch ein wesentlicher Bestandtheil der constituirenden Elemente; er ist Bestandtheil des Bilins, nicht der Fellinsäure, die in dem Bleisalze mit einem Minimum von Bilin vereinigt ist.

Digitized by Google

Dieſes Salz glaube ich nun für rein halten zu dürfen, wenigſtens für rein genug, um auf die Reſultate der Analyſe vertrauen zu können. Aus der gegenſeitigen Uebereinſtimmung der Salze, aus denen es erhalten iſt, geht hervor, daß dieſe ſehr wenig organiſche Beimiſchungen enthalten. Bemerkenswerth iſt, daß bei der Behandlung mit Aether die Zuſammenſetzung des organiſchen Stoffes nicht verändert wurde, außer daß durch die Abſcheidung einiger Spuren von Fettſäuren der Kohlenſtoffgehalt ein wenig niedriger ausgefallen iſt. — Die Eigenſchaften des hierin enthaltenen organiſchen Stoffes werde ich weiter unten mit demjenigen der folgenden Bleiſalze abhandeln.

Endlich muß ich noch mittheilen, daß dieſes Salz eine Temperatur von 190° verträgt, ehe es ſich bräunlich färbt und zerſetzt wird. Alsdann gibt es eine Spur Ammoniak ab. Bei 190° jedoch ließ ſich eine öhlartige Flüſſigkeit abdeſtilliren, die neutral reagirte und eine Quantität von ¾ % betrug. Ich habe hiervon nicht genug ſammeln können, um die Subſtanz zu unterſuchen. Auf das Reſultat der Analyſe hat ſie keinen Einfluß, denn mehr als ¾ % betrug ſie nicht.

Der Niederſchlag aus Waſſer, durch neutrales eſſigſaures Bleioxyd erhalten von II. pag. 63, wurde mit kohlenſaurem Ammoniak zerſetzt, filtrirt, zur Trockne verdampft und mit abſolutem Alkohol aufgelöſt. Es blieb ein wenig unaufgelöſt, in dem Ungelöſten war Taurin enthalten.

Zu der alkoholiſchen, concentrirten und filtrirten Flüſſigkeit wurde Aether geſetzt, wodurch alle Fettſäuren aufgelöſt werden mußten. Die urſprünglich angewandte Subſtanz wurde dadurch ſehr vermindert. Ein Theil davon ſetzte ſich als eine klebrige Maſſe auf dem Boden ab. Dieſes wurde warm in kohlenſaurem Natron gelöſt, mit neutralem eſſigſaurem Blei gefällt, mit Waſſer ausgewaſchen, getrocknet, mit abſolutem Alkohol ausgezogen, die alkoholiſche Flüſſigkeit filtrirt und

Digitized by Google

verdampft, und der Rückstand bei 130° getrocknet. In diesem Bleisalze konnte nun bei der großen Menge des angewandten Aethers, keine Spur Fett mehr zurückgeblieben sein, das Salz mußte ebenso wie das vorhergehende neutral sein; dasjenige, aus dem es bereitet, hatte bei der Analyse C 67,65 und 67,60 gegeben pag. 63, gereinigt gab es folgende Resultate:

0,616 gab nach dem Verbrennen und Benetzen mit Salpeter- und Schwefelsäure 0,162 SO^3, Pb O oder 0,119 Pb O:

Bleioxyd	0,119	19,32
Gallstoff	0,497	80,68
Bleisalz	0,616	100,00.

Noch auf eine andere Weise wurde dasselbe unreine Bleisalz von I. pag. 63 ursprünglich durch neutrales essigsaures Bleioxyd niedergeschlagen, behandelt. Es wurde in Alkohol gelöst und kohlensaures Natron, in Wasser gelöst, zugesetzt, filtrirt, die Flüssigkeit zur Trockene verdampft, mit Alkohol behandelt, filtrirt und verdampft. Das auf diese Weise erhaltene Natronsalz ist rein weiß und vollkommen in absolutem Alkohol löslich. Bei 130° getrocknet gab es nach dem Verbrennen mit Schwefelsäure:

1,057 gab 0,164 schwefelsaures Natron, oder:

Na O	0,072	6,7
Gallstoff	0,985	93,3
Natronsalz	1,057	100,0.

Dieses Ergebniß stimmt vollkommen mit dem von Theyer und Schlosser überein, allein es ist leicht, sich von der Unreinheit dieses Salzes zu überzeugen. Es reagirt stark alkalisch und enthält daher kohlensaures Natron, das in starkem, selbst absolutem Alkohol durch die Anwesenheit des Gallensalzes in ziemlicher Menge aufgelöst wird. Es ist deßhalb zur Analyse

Digitized by Google

untauglich, und ich führe es auch nur hier an, um vor der Analyse desselben zu warnen.

Ein Theil dieses Sodasalzes wurde in Wasser gelöst, Essigsäure im Ueberschuß zugesetzt, ohne jedoch die organische Substanz zu fällen, wozu eine gewisse Menge Essigsäure erforderlich ist. Ich that dies, um jede Spur kohlensaures Natron, die beigemengt sein konnte, zu entfernen. Zu dieser Flüssigkeit wurde nun basisch essigsaures Bleioxyd gesetzt, der erhaltene Niederschlag mit Aether ausgezogen, worin viel aufgelöst wurde, der Rückstand bei 130° getrocknet und analysirt.

0,426 gab 0,110 schwefelsaures Bleioxyd.

Also 0,081 Bleioxyd.

Bleioxyd	0,081	19,01
Gallstoff	0,345	80,99
Bleisalz	0,426	100,00,

was mit dem auf pag. 71 abgehandelten Salze vollständig übereinstimmt. Ich halte dies auch für rein und zur Analyse tauglich.

I. 0,528, worin 0,428 organische Substanz, gab 1,056 CO^2 und 0,352 H^2O.

II. 0,444, worin 0,360 organische Substanz, gab 0,891 CO^2 und 0,302 H^2O.

C	67,37	67,53
H	9,14	9,32.

Die Uebereinstimmung dieser Resultate mit denen der Salze auf pag. 63 und 71 ist vollkommen. Ich glaube daher, daß dieser Beweis hinreicht in Betreff des Niederschlags mit neutralem essigsaurem Bleioxyd und Wasser, aus der sogenannten choleinsauren Soda von nicht ganz frischer Galle erhalten; die Aequivalentgewichtsbestimmung müßte nach letzterem Salze

Digitized by Google

noch höher ausfallen, allein ein einziges Milligramm Unterſchied an Pb O gibt ſchon, bei ſolch einem hohen Aequivalentgewicht, eine bedeutende Verſchiedenheit des Reſultates.

In keinem Falle kann das Aequivalentgewicht indeſſen unter 5600 ſein, und alle früheren Beſtimmungen deſſelben glaube ich daher für unrichtig halten zu dürfen, ſowohl dasjenige, was Demarcay und Dumas berechnet haben:

$C^{42} H^{72} N^2 O^{12}$ Aequivalentgewicht = 4960,

als das, was Theyer und Schloſſer berechnen:

$C^{44} H^{70} N^2 O^{12}$ Aequivalentgewicht = 5176,

Beſtimmungen, die deßhalb ungenau ausgefallen ſind, weil eine unbekannte Menge Waſſer und ſchwefelſaures und phosphorſaures Bleioxyd mitgewogen wurden.

Bleiſalz durch baſiſch eſſigſaures Bleioxyd.

Das Salz I., pag. 65 mitgetheilt, das C 66,28 gegeben hatte, wurde gereinigt, indem es trocken in vollkommen abſolutem Alkohol aufgelöſt wurde. Es blieb hierbei ein wenig eines verbrennbaren Körpers zurück (cholinſaures Bleioxyd), aber die Menge war zu gering, um ſie zu analyſiren. Die filtrirte Flüſſigkeit wurde abgedampft und der Rückſtand bei 130° getrocknet.

0,679 gab 158 ſchwefelſaures Bleioxyd.

0,468, worin 0,337 organiſche Subſtanz, gab 0,819 CO^2 und 0,275 $H^2 O$.

C 66,36
H 9,07.

Fette konnten darin nicht enthalten ſein. Die Zuſammenſetzung ſtimmt vollſtändig mit dem urſprünglichen Salze p. 65

Digitized by Google

und nähert ſich der, welche die Formel ausdrückt. Schon bei 150° wird es bräunlich und gibt daſſelbe flüchtige Sublimat, welches pag. 72 bei dem vorigen Salze angeführt iſt.

Sättigungscapacität der organiſchen Stoffe der unterſuchten Bleiſalze.

Betrachten wir die Quantität Bleioxyd, die in den unterſuchten Salzen vorkommt, in den reinen und unreinen, in der Abſicht, die Sättigungscapacität der mit Baſen verbindbaren Beſtandtheile getrockneter, nicht ganz friſcher Galle kennen zu lernen und zu unterſuchen, in wie fern die friſche, getrocknete, gereinigte Galle als ein Sodaſalz anzuſehen iſt, ſo finden wir:

A. I. Ac. plumbi neuter, unrein, pag. 62.

Bleioxyd	0,133	23,4
Gallſtoff	0,435	76,6
Bleiſalz	0,568	100,0.

II. dito pag. 63.

Bleioxyd	0,180	21,3
Gallſtoff	0,663	78,7
Bleiſalz	0,843	100,0.

B. I. Ac. plumbi basicus, unrein, pag. 64.

Bleioxyd	0,312	29,7
Gallſtoff	0,740	70,3
Bleiſalz	1,052	100,0.

Digitized by Google

II. dito pag. 64.

Bleioxyd	0,366	30,5
Gallſtoff	0,835	69,5
Bleiſalz	1,201	100,0.

C. I. Ac. plumbi basicus und Ammoniak, unrein, pag. 65.

Bleioxyd	0,296	35,1
Gallſtoff	0,547	64,9
Bleiſalz	0,843	100,0.

II. dito pag. 66.

Bleioxyd	0,139	29,9
Gallſtoff	0,327	70,1
Bleiſalz	0,466	100,0.

D. Sub-acetas plumbi, unrein, pag. 56.

Bleioxyd	0,187	34,2
Gallſtoff	0,360	65,8
Bleiſalz	0,547	100,0.

E. Das Salz von A. I. zerſetzt auf die pag. 70 angegebene Methode, und in gereinigtes Bleiſalz verwandelt:

Bleioxyd	0,080	19,51
Gallſtoff	0,330	80,49
Bleiſalz	0,410	100,00.

F. Das Salz von B. I. gereinigt auf die pag. 74 angegebene Weiſe:

Bleioxyd	0,190	28,0
Gallſtoff	0,489	72,0
Bleiſalz	0,679	100,0.

Digitized by Google

G. Bleisalz von A. I., gereinigt pag. 73.

Bleioxyd	0,081	19,01
Gallstoff	0,345	80,99
Bleisalz	0,426	100,00.

Aus dieser Reihe ersehen wir, daß die durch neutrales essigsaures Bleioxyd erhaltenen Salze in hundert Theilen geliefert haben A. I. II., E. und G:

Bleioxyd 23,4 — 21,3 in den unreinen Salzen,
„ 19,51 — 19,01 in den reinen Salzen.

Gehen wir von 19,51 % Pb O, dem Bleioxydgehalt des reinen Salzes aus, so geht daraus hervor, daß in dem Niederschlage aus Galle, ohne erwähnte vorhergegangene Reinigung, 1 — 4 % fremde Salze, schwefelsaure *), phosphorsaure Salze, Chlorverbindungen, eingemengt waren. Jedenfalls ist es klar, daß das Aequivalentgewicht des Gallstoffes nicht kleiner sein kann, als 5600, und daß alle Versuche, die ein kleineres Aequivalentgewicht bei früheren Untersuchungen gegeben haben, unrichtig und mit unreinen Verbindungen angestellt sind.

Ausgehend von dem reinen Bleisalze, das 19,51 Bleioxyd in 100 Theilen geliefert hatte, haben wir also 24,2 Bleioxyd mit 100 Theilen organische Substanz verbunden.

Vergleichen wir damit die folgenden Salze, so finden wir B. I. II., C. II. und E:

Bleioxyd. — 29,7 — 30,5 — 29,9 — 28,0 in den unreinen Salzen. Das letzte, oder das von Sulphaten und Phosphaten am meisten gereinigte, gibt 28,0 Pb O in 100 Theilen, oder 38,9 mit 100 Theilen Gallstoff. Dieß ist nahe bei

$$24{,}2 \times 1\tfrac{1}{2} = 36{,}3.$$

*) Zum Theil aus dem Schwefel des Bilins entstanden, was also einen Fehler bei allen früher analysirten Bleisalzen veranlaßt hat.

Digitized by Google

Es iſt alſo nicht daran zu zweifeln, daß dieſe Salze $1\frac{1}{2}$ baſiſche Salze ſind.

Vergleichen wir endlich damit die übrigen Bleiſalze, ſo haben wir C. I. und D:

Bleioxyd 35,1 — 34,2 in den unreinen Salzen. Das letzte, das noch Sulphate und Phosphate enthielt, gibt 34,2 Pb O in 100 Theilen, oder 51,9 mit 100 Theilen organiſchen Stoffs verbunden, das iſt nahe bei

$$24 \times 2 = 48{,}4.$$

Während dieſe Salze alſo beinahe alle nicht geeignet ſind, um das Aequivalentgewicht des Gallſtoffes daraus abzuleiten, ſtimmen die neutralen wenigſtens alle mit 19,5, da ſie wegen der Sulphate und Phosphate, die ſie enthalten, einen größern unverbrennbaren Rückſtand geben mußten; die mit baſiſch eſſigſaurem Bleioxyd ſind augenſcheinlich ſesquibaſiſche oder bibaſiſche:

	in 100 gef.	mit 100 gef.	mit 100 berech.	nach 24,2.
Bleioxyd	19,5	24,2	24,2	1
„	28,0	38,9	36,3	$1\frac{1}{2}$
„	34,2	51,9	48,4	2

Es kann nach dieſer Auseinanderſetzung kaum ein Zweifel über die Identität des organiſchen Stoffes obwalten, der in allen genannten Bleiſalzen enthalten iſt, um ſo weniger, weil B. I., als ſesquibaſiſch, durch baſiſch eſſigſaures Blei aus der Galle niedergeſchlagen, nach der Behandlung mit kohlenſaurem Natron und Präcipitation mit neutralem eſſigſaurem Bleioxyd, G., in ein Salz verwandelt wurde, das vollkommen dieſelbe Zuſammenſetzung hat, wie dasjenige, welches aus der Galle durch unmittelbare Präcipitation mit neutralem eſſigſaurem Bleioxyd erhalten wurde. Es ſind daher keine polymere Verbindungen, ſondern es iſt dieſelbe Subſtanz, die durch neutrales, baſiſches, baſiſch eſſigſaures Bleioxyd und Ammoniak 1, — $1\frac{1}{2}$, — 2 aeq. Pb O aufnimmt.

Digitized by Google

Die Quantität Soda, die Theyer und Schloſſer nnd Kemp in der Galle gefunden haben, und wonach ſie auch das Aequivalentgewicht der Galle abgeleitet, iſt 6,53 — 6,08 % und übereinſtimmend mit der Quantität Soda, 6,30 — 6,95 — 6,68, die ſie mit der ſogenannten Choleinſäure verbunden haben, indem ſie ein ſogenanntes choleinſaures Bleiſalz mit kohlenſaurem Natron zerſetzten (pag. 15).

Dieſe Menge iſt jedoch viel zu groß. Berechnet nach 19,54 % Bleioxyd in dem neutralen Salze, kann ſie nicht größer ſein, als 5,45 % *). Was in der Galle als Soda in Rechnung gebracht wurde und was man mit der ſogenannten Choleinſäure verbunden glaubte, muß demnach kohlenſaures Natron ſein, das als ſolches in der Galle enthalten iſt. Gmelin hat in derſelben doppelt kohlenſaures Natron nachgewieſen. — Die Soda und das Kochſalz in den Analyſen von Kemp, Schloſſer und Theyer müſſen überdieß noch vermehrt werden durch die Sulphate und Phosphate, die auch von Thenard und Gmelin früher gefunden wurden.

Was nun die Quantität Soda anbetrifft, die in dem künſtlich bereiteten Sodaſalz angetroffen wurde — 6,30 — 6,95 — 6,68 — ſo iſt aus dem pag. 73 Mitgetheilten hervorgegangen, daß hierbei unorganiſche Sodaſalze miteingerechnet worden ſein mußten.

Wenn es alſo als bewieſen angeſehen werden darf, daß in der Galle des lebenden Thieres ein großer Theil oder Alles von der ſogenannten Choleinſäure noch nicht beſteht, aber an deren Stelle neutrales Bilin vorkommt, — und dieſer Beweis iſt leicht zu führen — ſo kann in einer ſolchen Galle die Soda mit dem Gallſtoff nicht verbunden ſein. Friſche

*) Kolbe erhielt bei der Analyſe eines Sodaſalzes, das Platner bereitet hatte (Natur und Nutzen der Galle, Heidelberg 1845. S. 107), einen richtigen Sodagehalt, aber das Salz war nicht gut getrocknet und iſt der Stickſtoff zu niedrig ausgefallen.

Digitized by Google

Galle wird durch baſiſch eſſigſaures Bleioxyd im Ueberſchuß nur zum Theil niedergeſchlagen; getrocknete und nicht friſche Galle wird viel mehr dadurch präcipitirt. Was nun durch baſiſch eſſigſaures Bleioxyd in friſcher Galle nicht niedergeſchlagen wird, iſt darin nicht mit Soda verbunden. Die Soda wird, bei der Metamorphoſe des Bilins in die ſogenannte Choleinſäure, mit letzterer vereinigt, und es muß deßhalb in friſcher Galle kohlenſaure Soda vorkommen. Die Quantität kohlenſaurer Soda muß abnehmen, je nachdem Bilin mehr und mehr in ſogenannte Choleinſäure umgeſetzt wird.

Es iſt ſehr leicht, ſich von der Gegenwart der Carbonate in friſcher Galle, und von deren Abweſenheit in nicht friſcher Galle zu überzeugen. Läßt man nämlich Galle unmittelbar aus dem Thier in Alkohol fließen und ſetzt man der Flüſſigkeit eine alkoholiſche Löſung von eſſigſaurem Bleioxyd zu, ſo erhält man einen grünen Niederſchlag. Dieſer Niederſchlag mit Waſſer ausgewaſchen und unter wenig Waſſer mit ſehr verdünnter Salpeterſäure übergoſſen, entwickelt Kohlenſäure nicht nur in mäßiger, ſondern in ſehr bedeutender Quantität. Löſt man zur Trockene verdampfte nicht ganz friſche Galle in Alkohol auf, ſetzt man eine alkoholiſche Auflöſung von eſſigſaurem Bleioxyd zu, ſo erhält man gleichfalls einen Niederſchlag, der auf dieſelbe Weiſe unterſucht, keine Spur Kohlenſäure gibt.

Es iſt alſo kohlenſaures Natron in friſcher Galle, und dieſelbe iſt bei der Unterſuchung der ſogenannten gereinigten Galle überſehen worden. Die Menge derſelben nimmt ab in dem Maaße, als das Bilin ſich in die ſogenannte Choleinſäure umſetzt.

Ich werde dieſen Punkt, der mir gewichtig ſcheint, ſpäter behandeln; hier theile ich dies nur mit, um zu zeigen, daß friſche Galle, wenn ſie nicht ſehr vorſichtig und angemeſſen behandelt wird, ſo daß das kohlenſaure Natron außer Rechnung

Digitized by Google

kommt, aus dem Sodagehalt kein wahres Aequivalentgewicht für die organische Substanz liefern kann; sie kann es aber überhaupt schon darum nicht, weil man selbst in gereinigter Galle mit einem Gemenge vieler Substanzen zu thun hat.

In Alkohol unlöslicher Theil der Bleisalze, durch basisch essigsaures Bleioxyd niedergeschlagen. (pag. 64, 74 u. 75.)

Was von Alkohol bei Kochhitze aus dem Niederschlag durch basisch essigsaures Bleioxyd von I. nicht gelöst wurde, ward in Alkohol vertheilt und durch H^2S zerlegt, das Schwefelblei wurde mit der alkoholischen Flüssigkeit gekocht, filtrirt und verdampft. Es blieb eine weiche, harzartige Substanz zurück, dieselbe wurde mit absolutem Alkohol behandelt, wobei Taurin ungelöst blieb. Der Alkohol wurde verdampft, der Rückstand mit Ammoniak behandelt und erwärmt, wobei Alles, außer ein wenig Pb S in Ammoniak gelöst wurde. Es konnte daher keine reine Cholinsäure sein, sondern es verhielt sich als Bilicholinsäure. Zu der hell filtrirten Flüssigkeit wurde Salzsäure gesetzt, wodurch ein reichlicher Niederschlag von Bilicholinsäure, der zusammenbäckt, entstand. Von II. (pag. 64.) auf gleiche Weise wie I. behandelt, wurde ein Theil in Ammoniak gelöst, ein anderer blieb ungelöst zurück. Hier ist also Bilicholinsäure und Cholinsäure vorhanden. (Berzelius' Lehrbuch, Theil VI. pag. 121 und weiter oben pag. 25.)

Wer also sogenannte gereinigte Galle analysirt hat, oder einen Niederschlag von derselben mit basisch essigsaurem Bleioxyd, hat entweder bilicholinsaures Bleioxyd, mit einem Mini-

Digitized by Google

mum von Bilin, welches Salz in Alkohol ſchlecht löslich iſt, oder cholinſaures Bleioxyd, oder ein Gemenge beider vor ſich gehabt. Wenn man die Bleiſalze mit Alkohol auszieht und die Löſung erkalten läßt, dann filtrirt, ſo ſcheidet man damit das eine größtentheils ab, jedoch nicht vollſtändig, wie aus Nachfolgendem hervorgehen wird; denn ſelbſt die Subſtanz der gereinigten Bleiſalze iſt noch nicht ganz von Cholinſäure befreit, um ſo weniger eine ſolche, die man nicht abſichtlich davon gereinigt hat. Es genüge hier angedeutet zu haben, daß in Bleiſalzen merkliche Spuren von bilicholinſaurem und cholinſaurem Blei vorkommen, die zu den Subſtanzen, die man Choleinſäure genannt hat, nicht gehören; daß ein Theil davon getrennt werden kann, wenn man ſie nochmals in Alkohol auflöſt und die alkoholiſche Löſung nach dem Erkalten filtrirt und abdampft.

Unterſuchungen über die Reinheit der analyſirten Stoffe.

Die Methode der Analyſe, die ich hier befolgt habe, iſt der Hauptſache nach die von Gmelin. Er dampfte Galle zur Trockene ein, behandelte ſie mit Alkohol, filtrirte, dampfte ſie ab, löſte in Waſſer auf und ſchlug ſie nacheinander mit neutralem und baſiſch eſſigſaurem Bleioxyd nieder. Beide Niederſchläge vertheilte er in Waſſer, das mit Eſſigſäure angeſäuert war, leitete H^2S durch die Flüſſigkeit, wuſch das PbS zuerſt mit Waſſer, dann mit Alkohol aus. In den erhaltenen Flüſſigkeiten fand Gmelin als Hauptbeſtandtheil einen Körper, den er Picromel nannte, welcher mit dem Picromel Thenards nicht verwechſelt werden darf, und worunter Gmelin damals bald

Bilin, bald die sogenannte Choleinsäure verstand; ferner erlangte er Cholsäure, Gallenharz (ac. bilinicum, cholinicum und Dyslysin), Taurin. In der Flüssigkeit, die von dem Bleisalze abfiltrirt und mit H^2S zersetzt worden, fand er hauptsächlich unreines Picromel (unreines Bilin).

Was das Dyslysin anbetrifft, so braucht dasselbe ebenso wenig als die Cholsäure ein ursprünglicher Bestandtheil der Galle zu sein. — Zuerst ist in frischer Galle kohlensaures Natron im Ueberschuß, so daß letzteres bei dem Verdampfen der Galle zur Trockene auf dieselbe Weise Cholsäure geben kann, wie man dieselbe aus der Galle unter dem Einfluß von Alkalien jetzt im Großen bereitet. Diese ist auch von Berzelius (Thierchemie, Th. VI. p. 127) auf dieselbe Weise und mit denselben Eigenschaften erhalten worden, wie das ac. cholicum von Gmelin. — Kochen, absichtliches Kochen von Galle mit kohlensaurem Natron gibt Cholsäure, Eindampfen von kohlensaures Natron enthaltender Galle zur Trockene, muß ein wenig Cholsäure liefern. Bis jetzt glaube ich daher, daß wir die Cholsäure nicht als einen wesentlichen Bestandtheil von frischer Galle betrachten dürfen. Allein in der Substanz, die man gegenwärtig Cholsäure nennt, ist ohne Zweifel so viel Cholsäure Gmelins', als freies kohlensaures Natron in der Galle enthalten war. Abgedampfte frische Galle muß deßhalb mehr Cholsäure liefern, als nicht frische. In den eben angeführten Bleisalzen, nämlich denen von neutralem essigsaurem Bleioxyd, kann also Cholsäure eingemischt sein *). Das Dyslysin aus den Flüssigkeiten der Bleisalze durch Verdampfen

*) Gmelin fand indessen auch Cholsäure in dem Niederschlag aus frischer Galle, mit neutralem essigsaurem Bleioxyd erhalten; das Präcipitat wurde in Wasser und Essigsäure vertheilt und mit H^2S zersetzt. Aus dem Schwefelblei zog er mit Alkohol Cholsäure aus. Ich habe dies nicht gefunden.

Digitized by Google

trocken erhalten, ist gleichfalls ein Zersetzungsprodukt. Man bereitet Dyslysin im Großen, wenn man Galle mit Salzsäure oder einer anderen Säure kocht. Dampft man nun eine Lösung von einem Gallbleisalz, die durch H^2S von Blei befreit ist, ab, und waren schwefelsaures und phosphorsaures Bleioxyd und Chlorblei darin enthalten, so hat man in der Flüssigkeit Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salzsäure. Unter dem Verdampfen muß deßhalb aus den Gallstoffen Dyslysin gebildet werden, während dasselbe ursprünglich nicht in der Galle vorhanden war, wenigstens nach unseren gegenwärtigen Kenntnissen nicht darin vermuthet werden darf, weil ebensowenig als bei Darstellung der Cholsäure, eine Methode befolgt wurde, bei der die Produktion des als Edukt darzustellenden Stoffes unmöglich war. Hiermit wird also nicht behauptet, daß sie nicht darin enthalten seien, denn in dem Thier könnte sie ja wirklich gebildet worden seyn, besonders die Cholsäure, sondern nur, daß sie nicht auf eine überzeugende Weise darin gefunden worden sind. Bei der von mir befolgten Methode habe ich nie eine Spur Cholsäure oder Dyslysin in der Galle gefunden.

Aus denselben Gründen glaube ich auch, daß es dringend anzurathen ist, Schwefelsäure bei Gallenanalysen nicht anzuwenden, selbst nicht bei gewöhnlicher Temperatur, weil eine große Quantität concentrirter Säure hier vielleicht ebenso Dyslysin hervorbringen kann, als eine kleine Menge bei Unterstützung von Wärme. Bei den Analysen von Berzelius, wo der Baryt durch Schwefelsäure entfernt ist und die Schwefelsäure durch Erwärmen mit kohlensaurem Bleioxyd, muß nothwendig etwas Dyslysin gebildet werden, und wir haben deßhalb auch hier keinen Grund, das Dyslysin als etwas Anderes als ein Zersetzungsprodukt anzusehen.

Ich glaube also, daß die untersuchten Bleisalze als frei von Dyslysin und Cholsäure angesehen werden dürfen.

Digitized by Google

Es ist nun die Frage, in wiefern die untersuchten Bleisalze einen Körper, Choleinsäure, oder aber ein Gemenge von Fellinsäure und Cholinsäure, oder endlich von Bilifellinsäure und Bilicholinsäure enthalten.

Zuerst muß beantwortet werden, ob die Metamorphose der Galle vollständig beendigt war. Wenn wir Bilin den Stoff nennen, der sich in einen mit Bleioxyd verbindbaren Körper metamorphosiren kann, so kann man feststellen, daß in nicht ganz frischer, zur Trockene verdampfter, mit thierischer Kohle entfärbter Galle, nicht mehr viel Bilin vorkommt. Ist die Galle frisch, so findet das Gegentheil Statt. Theyer und Schlosser, die eine derartige, durch basisch essigsaures Bleioxyd nicht präcipitirbare Substanz fanden und durch Verdampfen sammelten und analysirten, fanden dafür dieselbe Zusammensetzung wie für die sogenannte Choleinsäure (C = 75,85):

C	63,83
H	9,26
N	3,47
O	23,44.
	100,00.

Allein sie untersuchten hierin zum Theil, was sie in den Bleisalzen schon untersucht hatten, nämlich den aus Bilin durch Metamorphose gebildeten Körper, mit Taurin und Fleischertrat gemengt *). — Berzelius sagt es ausdrücklich, daß Bilin sich metamorphosirt, und was man auch seither über auflösliche Gallbleisalze, unter dem Einfluß von basisch essigsaurem Bleioxyd, geschrieben hat: in frischer Galle ist ein mit Bleioxyd nicht verbindbarer Stoff enthalten, der

*) Die Substanz war verunreinigt mit 9,2 % unorganischen Rückstands und es können daher die analytischen Resultate nicht richtig sein; auch war sie bei 100° getrocknet und ist dabei nicht trocken zu erhalten.

Digitized by Google

beim Abdampfen theilweiſe in eine wohl damit verbindbare Subſtanz verwandelt werden kann, die Choleinſäure genannt worden iſt und die in den von uns unterſuchten Bleiſalzen vorkam.

Die Beantwortung der Frage: Wodurch wird das Bilin in der Galle ſelbſt verändert, ohne kräftige Agentien, liegt nicht in der ziemlich conſtanten Natur der ſogenannten Choleinſäure verborgen. Zu ſagen, Bilin wird Choleinſäure, iſt gleichfalls von Berzelius für unrichtig dargeſtellt worden. — Ueber die Bildung von Cholſäure und Dyslyſin aus Bilin iſt bereits ein Wort mitgetheilt. Die Bildung von Taurin werde ich ſpäter behandeln. Allein es iſt noch übrig, zwei andere Stoffe zu behandeln, die Berzelius, wenn ſie in verſchiedenen Verhältniſſen gemengt und mit Bilin vereinigt ſind, als das anſieht, was man Choleinſäure geheißen hat, nämlich Fellinſäure und Cholinſäure, zwei Säuren, die mit Bilin vereinigt, von ihm Bilifellinſäure und Bilicholinſäure genannt werden.

Dieſer Punkt verdient hier unſere beſondere Aufmerkſamkeit, und es iſt derſelbe von einem großen Manne wiederholt vertheidigt worden. Er nannte eigentlich das, was man Choleinſäure genannt, ein veränderliches Gemenge von Bilifellinſäure, Bilicholinſäure und Dyslyſin; letzteres kann vielleicht als abweſend betrachtet werden, wenn man die Anwendung concentrirter Säuren bei der Bereitung der ſogenannten Choleinſäure vermeidet.

Die Billifellinſäure iſt, nach Berzelius, eine aus zwei Stoffen kombinirte Säure, beſtehend aus Bilin, in Verbindung mit einer ſchneeweißen, wie Kreide abfärbenden Säure, die er Fellinſäure nennt. Dieſe Säure iſt ſtickſtofffrei (pag. 38.). Sie wird erhalten aus dem ätheriſchen Auszug der ſogenannten Choleinſäure. Beim Verdampfen desſelben und bei Zuſatz von Barytwaſſer im Ueberſchuß, erhält man einen Niederſchlag,

Digitized by Google

der mit Aether ausgezogen wird; beim Ausziehen mit Alkohol löst man daraus reinen fellinsauren Baryt auf. — Was ungelöst bleibt, ist die zweite Säure, von der jetzt die Rede ist, nämlich Cholinsäure (mit Baryt verbunden), die in der Choleinsäure, als Bilicholinsäure mit Bilifellinsäure vorkommen wird.

Wiewohl bei der Bereitung der sogenannten Choleinsäure, mit welcher obige Bleisalze zusammengesetzt waren, die entfärbte Galle mit Aether im Ueberschuß ausgezogen worden war, wodurch ein Theil aufgelöst wurde und also Fellinsäure und Cholinsäure entfernt wurden, so würde es doch sehr sonderbar sein, wenn nach der Behandlung mit Aether eine mit Bilin vollkommen gesättigte Fellinsäure und Cholinsäure, und beide in constanten Verhältnissen, übrig bleiben würden. (Bilin ist in Aether beinahe unauflöslich, und es sind die beiden Säuren Bilifellinsäure und Bilicholinsäure um so unlöslicher, je mehr Bilin sie enthalten. Und was kann man dessen ungeachtet Anderes von den übereinstimmenden, hier oben mitgetheilten Resultaten erwarten *).

---

*) Die Krystalle, welche Plattner zuerst aus der Galle erhalten hat, indem er gereinigte, d. i. mit thierischer Kohle entfärbte Galle mit Aether behandelt, verdienen sehr unsere Beachtung. Es war eine bemerkenswerthe Entdeckung, eine krystallisirte Substanz aus Galle hervortreten zu sehen, und es schien anfangs, als ob dadurch die Gallunterfuchungen endlich ein Ziel erreicht hätten, als man darin reine choleinsaure Soda gefunden zu haben glaubte.

Ich habe diese Krystalle jedesmal, als ich die mit thierischer Kohle entfärbte alkoholische, verdampfte Galllösung mit Aether übergossen, zum Vorschein treten sehen. Sie enthalten die organischen Substanzen der Bleisalze, welche von p. 54 bis 82 erwähnt sind, und es sind daher Fellinsäure, Cholinsäure und Bilin im Minimum als bilifellinsaures und bilicholinsaures Natron, ersteres in bei weitem der größten Menge, darin enthalten; sie enthalten Schwefel und sind, wenn auch krystallinisch, doch nicht mehr für einen chemisch reineren Körper zu halten, als derjenige, der in Verbindung mit Bleioxyd vorkommt, dessen complexe

Digitized by Google

Ich befolgte jedoch die Methode Berzelius', um Bilin von freier Fellinſäure und freier Cholinſäure in den organiſchen Stoffen der Bleiſalze, deren Zuſammenſetzung eben mitgetheit iſt, nachzuweiſen.

Es wurde nämlich, um die Gegenwart des Bilins nachzuweiſen, ein Theil der Bleiſalze von nicht friſcher Galle, der in Alkohol vollkommen löslich war, mit Bleioxyd im Ueberſchuße, während einiger Stunden unter Waſſer in dem Waſſerbade digerirt; das Waſſer wurde öfters erneuert, wodurch ſich etwas daraus auflöſte. Die helle Flüſſigkeit nämlich wurde beim Erkalten trüber, und gab mit H^2S einen reichlichen Niederſchlag von Schwefelblei. Nachdem nunmehr nichts mehr aufgelöſt wurde, wurde die Flüſſigkeit mit H^2S zerſetzt, filtrirt und dann verdampft. Es blieb ein faſt ſüßes, ſehr ſchwach bitter ſchmeckendes Extract zurück, das ganz andere Eigenſchaften zeigte, als die Subſtanz, die in dem Bleiſalz enthalten war, und völlig übereinſtimmte mit dem Körper, der durch Bleiſalze aus Galle nicht niedergeſchlagen wurde, nämlich Bilin gab mit baſiſch eſſigſaurem Bleioxyd keinen Niederſchlag, und es wurde von Salzſäure in der Wärme in Dyslyſin, Taurin und Salmiak verwandelt.

Das überſchüſſig Bleioxyd enthaltende, in der Wärme weiche Bleiſalz wurde mit Alkohol ausgekocht, der Alkohol dann filtrirt und verdampft. Während des Abdampfens ſetzte ſich bald ein weißer Niederſchlag von kohlenſaurem Bleioxyd ab (durch CO^2 der Luft), und es wiederholte ſich dies jedesmal nach dem

---

Natur wir hier mittheilen. Die Subſtanz, die zwiſchen den Kryſtallen in Aether ſich befindet, iſt mit Bleioxyd unverbindbar; ſie iſt Bilin, man erhält daher, indem man die kryſtalliniſche Maſſe in Waſſer auflöſt und mit baſiſch eſſigſaurem Bleioxyd präcipitirt, die organiſchen Körper der Sodakryſtalle im Niederſchlag, und dasjenige, was nicht kryſtalliſirt war, in der Auflöſung (ſiehe pag. 59).

Digitized by Google

Filtriren und Abdampfen. Es wurde daher H^2S durch die alkoholische Lösung geleitet, filtrirt, zur Trockene verdampft, und mit Alkohol behandelt, wobei Taurin ungelöst blieb. Die alkoholische Flüssigkeit wurde verdampft, und der Rückstand mit Barytwasser vermischt. Hierdurch entstand ein reichlicher Niederschlag, der abfiltrirt wurde.

Dieser Niederschlag war in Alkohol fast vollständig löslich und demnach fellinsaurer Baryt; das Ungelöste gab mit Salzsäure von dem kohlensauren Baryt befreit, eine Spur Cholinsäure.

Es war nun aus dem organischen Stoff, der ursprünglich beinahe völlig auflöslich in Barytwasser war, durch die Digestion mit Bleioxyd, Bilin und Taurin ausgetreten, und es war nach der Entfernung des Bilins und Taurins ein beträchtlicher Theil der organischen Substanz in Barytwasser unlöslich, aber es wurde derselbe in Verbindung mit Baryt in Alkohol aufgelöst. Ein besserer Beweis für die Existenz einer Verbindung von Bilin mit Fellinsäure in der organischen Substanz des Bleisalzes, sowie für die zusammengesetzte Natur der sogenannten Choleinsäure, kann wohl nicht geliefert werden. Taurin war ursprünglich nicht darin enthalten, sondern es war ein unter dem Einfluß des Bleioxyds gebildetes Zersetzungsprodukt eines Theils Bilin; ferner war die vorher mit Bleioxyd verbundene und in Barytwasser lösliche Substanz, nur geschieden in freies Bilin, in Taurin, in Fellinsäure und in Cholinsäure, sämmtlich Körper, die auch ursprünglich in der frischesten Galle vorkommen. Was in Barytwasser gelöst geblieben, mußte unveränderte Bilifellinsäure sein, mußte ungefähr die ursprüngliche Zusammensetzung haben, wie dies auch aus der Analyse hervorging. Bei 130° getrocknet gab

1,492 Substanz SO^3, Ba O 0,319
1,451 „ SO^3, Ba O 0,306.

Digitized by Google

Ba O	13,93	13,85
Bilifellinsäure	86,07	86,15
	100,00	100,00

0,840, worin 0,724 organische Substanz, gab 1,730 CO^2 und 0,601 H^2 O:

C 65,25
H 9,22.

Hieraus geht hervor, daß bei der Digestion mit Bleioxyd mehr Fellinsäure als Bilin aus der Verbindung getreten ist und der Bilingehalt in dem bilifellisauren Baryt also zugenommen hat (siehe weiter unten bei frischer Galle).

Es ist hiermit jedenfalls der Beweis geliefert, daß die organische Substanz der Bleisalze, durch die Digestion mit Bleioxyd und Wasser, Bilin an die Flüssigkeit abgibt, Taurin bildet und Fellin- und Cholinsäure werden läßt; daß jedoch bei einer zweistündigen Digestion ein Theil unverändert bleibt, daß also die sogenannte Cholinsäure in der That der Hauptmasse nach Bilifellinsäure ist.

Der Beweis der komplizirten Natur der organischen Substanz der mehrfach erwähnten Bleisalze wurde auf eine andere Weise geliefert, ohne sie Einflüssen auszusetzen, wodurch eine Umsetzung der organischen Substanz bewirkt werden konnte.

Es wurden nämlich durch Kochen alle drei, durch neutrales essigsaures Bleioxyd I., durch basisch essigsaures Bleioxyd II. und durch basisch essigsaures Bleioxyd und Ammoniak III. erhaltene Bleisalze in Alkohol gelöst. Es setzte sich aus den concentrirten Flüssigkeiten beim Erkalten ein schwacher weißer Niederschlag ab; derselbe wurde abfiltrirt und gab sich, wie dies pag. 82 mitgetheilt ist, als schwefelsaures, phosphorsaures und bei II. und III. auch als kohlensaures Bleioxyd zu erkennen. In die hellen erkalteten Auflösungen wurde H^2 S geleitet,

Digitized by Google

das S Pb von der Flüssigkeit getrennt, dieselbe erwärmt, um den Schwefelwasserstoff auszutreiben, filtrirt und zur Trockene verdampft. Der Rückstand von diesen drei Bleisalzen war in Wasser, bei gewöhnlicher Temperatur sowohl, als bei Kochhitze, nur schwer löslich; Wasser wurde dadurch milchweiß. Diese Eigenschaft, die Berzelius von der Bilifellinsäure angibt, finde ich von den Untersuchern der sogenannten Choleinsäure nicht angegeben. Nachdem er einige Zeit mit Wasser in Berührung gewesen, wurde er weich und aufgelöst und die Flüssigkeit hell. — Die organischen Stoffe wurden, nachdem sie in Wasser vertheilt waren, mit überschüssigem Barytwasser vermischt, Wärme dabei vermieden, weil, wenn freie Fellinsäure und Cholinsäure zugegen sind, dieselben beim Erwärmen von Barytwasser aufgelöst werden und selbst beim Erkalten aufgelöst bleiben. Die unaufgelösten Barytsalze wurden mit Wasser ausgewaschen, durch die abfiltrirte Flüssigkeit Kohlensäure geleitet, erwärmt und verdampft. In den unlöslichen Barytsalzen mußten Fellinsäure und Cholinsäure enthalten sein. Dies war auch wirklich der Fall, und wer sich die Mühe nehmen will, nach der Vorschrift von Berzelius die sogenannte Choleinsäure mit Barytwasser zu behandeln, wird dasselbe, wie er, finden, wenn auch die Quantität der Stoffe nur gering ist.

Die in Barytwasser unlöslichen Stoffe, die aus den mit neutralem essigsaurem Bleioxyd und basisch essigsaurem Bleioxyd bereiteten Salzen erhalten waren, verhielten sich nicht auf dieselbe Weise. Beide wurden, nachdem sie durch Salzsäure von dem kohlensauren Baryt befreit worden, in Alkohol aufgelöst und mit ein wenig Ammoniak vermischt. Chlorbarium bewirkte in der Auflösung der ersteren Substanz einen in Alkohol löslichen Niederschlag, in der Auflösung der aus dem zweiten Bleisalz bereiteten Substanz dagegen einen in Alkohol unlöslichen Niederschlag. Es ist daher in ersterer nur

Digitized by Google

Fellinſäure, in der zweiten aber auch Cholinſäure: denn fellinſaurer Baryt iſt in Alkohol löslich, cholinſaurer Baryt aber darin unlöslich.

In der ſogenannten choleinſauren Soda kommt deßhalb, außer Bilifellin- und Bilicholinſäure, auch Fellin- und Cholinſäure, theils in Verbindung mit Ammoniak, theils mit Soda, vor.

Die Urſache, weßhalb wir in dem mit neutralem eſſigſaurem Bleioxyd erhaltenen Niederſchlag keine oder doch nur wenig freie Cholinſäure gefunden haben, erheiſchte noch eine nähere Unterſuchung. Wir hatten die Bleiſalze nicht für rein gehalten, wenn ſie nicht vollkommen in Alkohol löslich waren; cholinſaures Bleioxyd iſt in Alkohol unlöslich, und es konnten deßhalb ſowohl wir, als alle Diejenigen, die die ſogenannte Choleinſäure unterſucht haben, in der Bilifellinſäure viel Cholinſäure beigemengt haben, wenn in Alkohol gelöſte Bleiſalze zur Unterſuchung angewandt worden waren.

Ich darf mir alſo die Bemerkung erlauben, daß gereinigte Galle, nämlich Galle, die mit thieriſcher Kohle entfärbt und mit Aether ausgezogen iſt, alſo ohne daß ſie mit Bleiſalzen präcipitirt und dieſe Bleiſalze in Alkohol gelöſt wurden, auch Cholinſäure enthält, und daß aus dieſem Grunde Berzelius Recht hat, die von Kemp, Enderlin und Andern unterſuchten und auf dieſe Weiſe bereiteten Subſtanzen als Gemenge von Cholin-, Fellin-, Bilifellin- und Bilicholinſäure zu betrachten.

Die Uebereinſtimmung der analytiſchen Reſultate iſt deßhalb nur zufällig und kann die Sättigungscapacität nur dann dieſelbe bleiben, wenn man das gleiche Gemenge von einer Baſis auf die andere überträgt; allein ſie muß verſchieden ſein, wenn man gereinigte Galle von verſchiedenen Bereitungen unterſucht.

Digitized by Google

Ich glaube es dem Ueberschuß von Bleioxyd zuschreiben zu müssen, daß in den Bleisalzen, die mit basisch essigsaurem Bleioxyd und diesem Salze und Ammoniak bereitet, sowohl Bilifellin- als Bilicholinsäure vorkam. Diese Salze waren in Alkohol vollkommen hell aufgelöst *), allein schon während dem Abdampfen trübten sich diese Lösungen und es konnte, nachdem sie zur Trockene abgedampft worden waren, beim Wiederauflösen in Alkohol keine vollkommen helle Flüssigkeit erhalten werden, da unter dem Verdampfen wieder Bilin zersetzt und Ammoniak verflüchtigt worden war.

Bilifellinsäure mit einem Minimum von Bilin.

Um nun die in den Bleisalzen enthaltene Substanz näher zu untersuchen und dieselbe von beigemengter Fellinsäure und Cholinsäure zu reinigen, wurde der von Berzelius angegebene Weg eingeschlagen. Es wurde nämlich die organische Substanz mit Barytwasser im Ueberschuß behandelt. Ein Theil der organischen Stoffe der Bleisalze pag. 62 wurde mit Barytwasser angerührt und unter öfterm Umschütteln in einer geschlossenen Flasche vierundzwanzig Stunden bei Seite gesetzt, dann filtrirt; in dasselbe Filtrat wurde Kohlensäure geleitet, wodurch ein reichlicher gallertiger Niederschlag entstand;

*) Die vollkommen klaren Auflösungen dieser Bleisalze wurden, in geschlossenen Flaschen einige Monate lang aufbewahrt, stets trüber und bildete sich darin ein weißer Bodensatz von cholinsaurem Bleioxyd. Die Bilifellinsäure scheint daher unter diesen Umständen in ihrer Zersetzung fortzuschreiten.

Digitized by Google

dieſer von kohlenſaurem Baryt total verſchiedene Niederſchlag wurde abfiltrirt und mit Waſſer ausgewaſchen, worin er wieder, ein wenig kohlenſaurer Baryt abgerechnet, vollſtändig aufgelöſt wurde. Die helle Flüſſigkeit wurde zur Austreibung der Kohlenſäure gekocht, wodurch noch ein wenig kohlenſaurer Baryt präcipitirt wurde, zum Beweis, daß Baryt in hinreichender Menge angewandt worden, um die organiſche Subſtanz, im Fall ſie mit Baryt Verbindungen einginge, vollſtändig zu ſättigen. Die hellfiltrirte Flüſſigkeit wurde zur Trockene verdampft, wobei ſie ſich nicht trübte. Es blieb eine dem Anſchein nach gleichartige Subſtanz zurück, wie bei den vorher unterſuchten Bleiſalzen, ſie war zähe und weich, ehe ſie ganz trocken war, nach dem Trockenen weiß, pulveriſirbar. Sie wurde bei 130° getrocknet.

Hierin konnte nun keine freie Fellinſäure oder freie Cholinſäure enthalten ſein, denn die Barytſalze dieſer Säuren ſind in Barytwaſſer nicht löslich, oder es waren, wenn freie Fellin- und Cholinſäure darin enthalten, dieſe Säuren beim Abdampfen zur Trockene gebildet worden. Das Nähere hierüber ſogleich. Schwefelſaurer und phosphorſaurer Baryt waren abweſend. Fettſäuren konnten ebenfalls hierin nicht vorkommen, denn die fettſauren Barytſalze ſind in Barytwaſſer unlöslich. Wir würden alſo, wie es ſcheint, allein mit Bilin in Verbindung mit Baryt, und zwar damit geſättigt, zu thun haben, wenn wir nicht berückſichtigten, was Berzelius in ſeinem Lehrbuche, Theil VI. pag. 119 anführt, daß nämlich dieſes erſte Zerſetzungsprodukt der Galle mit Alkalien, Erden und Metalloxyden in Waſſer lösliche Salze bildet. Bilin hatten wir daher auch hier nicht, ſondern reine Bilifellinſäure.

Die Analyſe dieſer Verbindung, die über die früher unterſuchten Verbindungen Aufſchluß geben mußte, gab folgendes Reſultat:

Digitized by Google

1,090 gab 0,235 SO^3, Ba O, worin 0,155 Ba O.

Bilifellinſäure . . .	0,935	85,78
Baryt	0,155	14,22
Bilifellinſaurer Baryt	1,090	100,00.

Hieraus erhält man für das Aequivalentgewicht 5761 oder beinahe vollkommen daſſelbe, als das aus dem reinen Bleiſalz (pag. 70) abgeleitete.

Die Verbrennung geſchah mit chromſaurem Bleioxyd.

I. 0,699, worin 0,599 Bilifellinſäure, gab 1,466 CO^2 und 0,503 H^2O.

II. 0,554, worin 0,475 Bilifellinſäure, gab 0,392 H^3O = H 9,17; die Kohlenſäure ging verloren.

1,714, worin 1,470 organiſche Subſtanz, gab:

43 CC Stickſtoff vor dem Verſuch bei 16,° 5 und 764,5 mm.
79 „ „ nach „ „ „ 16° „ 763,7 „

Dieſes Barytſalz gab bei der Verbrennung mit Salpeter und kohlenſaurem Kali folgendes Reſultat:

1,284 gab 0,127 SO^3, Ba O, worin 0,0175 S.

Es enthielt nun 1,101 organiſche Subſtanz; 100 Theile derſelben alſo 1,59 S. Die Zuſammenſetzung dieſes Körpers iſt demnach:

C	66,83
H	9,33
N	3,00
O	19,25
S	1,59
	100,00.

Sie drückt den Mittelwerth aller früher angeführten Subſtanzen der Blei- und Barytſalze, aus nicht mehr ganz friſcher Galle, aus.

Digitized by Google

Berechnet man dafür nach dem gefundenen Aequivalentgewicht 5761 eine Formel, ſo findet man:

	At.		berechnet
C	102	7662,24	67,31
H	172	1073,28	9,40
N	4	350,00	3,08
O	21	2100,00	18,45
S	1	200,75	1,76
		11385,27	100,00,

eine Formel, wodurch die Elemente von $4 \times C^{50} H^{78} O^9$ + 1 Aequivalent Taurin + 3 Aequivalente Ammoniak bezeichnet werden:

$$4 \times C^{50} H^{78} O^9 = C^{200} H^{312} O^{36}$$
$$1 \text{ Aeq. Taurin} = C^4 H^{14} N^2 O^6 S^2$$
$$3 \text{ „ Ammoniak} = H^{18} N^6$$
$$2\ \overline{C^{204} H^{344} N^8 O^{42} S^2}$$
$$\overline{C^{102} H^{172} N^4 O^{21} S^1}.$$

Dieſe Formel verſinnlicht uns ungezwungen das gefundene Reſultat; die Hälfte des berechneten Aequivalentgewichts iſt 5693, was mit 5761 ſo nahe übereinſtimmt, als man dies bei einer derartigen Subſtanz erwarten kann.

Die Subſtanz, deren Zuſammenſetzung wir ſoeben auseinandergeſetzt haben, liefert beim Behandeln mit Salzſäure weiter nichts, als Dyslyſin, Taurin und Ammoniak, und man darf deßhalb, in Verbindung mit dem, was vorher (pag. 27) über Dyslyſin

$$C^{50} H^{72} O^6$$

geſagt worden, die gebrauchte Formel dafür angeben. Ueber den Werth derſelben werde ich bei der Bilifellinſäure in Maximo ausführlicher ſprechen; ſie repräſentirt Bilifellinſäure mit einem Maximum Bilin; die organiſche Subſtanz ließ bei

Digitized by Google

der Behandlung mit absolutem Alkohol keine Spur ungelöst zurück, und es waren daher die Elemente dieses in die Formel aufgenommenen Körpers noch nicht zu Taurin vereinigt, die Elemente davon gehören zu denjenigen des Bilins. Die untersuchte Substanz war frei von jeder fremden Beimischung und kann nach den mitgetheilten Analysen als Bilifellinsäure beschaut werden, und zwar, wie aus der Untersuchung der frischen Galle hervorgeht, als Bilfellinsäure mit einem Minimum Bilin.

Die hier angeführte Zusammensetzung stimmt aber mit derjenigen der organischen Substanz aus den im Vorhergehenden erwähnten Bleisalzen überein (pag. 71). Sie konnte davon nur wenig unterschieden sein, weil durch Baryt nur sehr wenig unlöslich gemacht wurde. Auf eine quantitative Bestimmung konnte dies keinen Einfluß ausüben; ich glaube jedoch, daß die Quantität fellinsauren und cholinsauren Baryts zusammen keine 4 % des erhaltenen auflöslichen Barytsalzes ausmachen. Ist nun auch die Zusammensetzung der Fellin- und Cholinsäure in dem Kohlenstoffgehalte um 5% verschieden von derjenigen der in Baryt löslichen Substanz, so kann eine Beimengung von 4 % der beiden Säuren bei der Elementaranalyse nicht wohl bemerkt werden. Der Stickstoffgehalt kann ebenfalls durch die kleine Beimengung stickstofffreier Körper nicht merklich erniedrigt werden, und endlich kann auch die Sättigungscapacität durch die beigemengten 4 % freie Fellin- und Cholinsäure nicht bemerkbar abgeändert werden. (Vergleiche Fellin- und Cholinsäure, pag. 28.)

Folgende Bereitungsweise ist deßhalb sehr geeignet, die Bilifellinsäure mit Bilin im Minimum rein zu erhalten.

Man verdampfe nicht ganz frische Galle, z. B. vier bis sechs Tage alte, (im Winter) zur Trockene, ziehe sie mit Alkohol aus, entfärbe den Alkohol mit thierischer Kohle, ver-

Digitized by Google

dampfe wieder zur Trockene, ziehe den Rückſtand mit Aether aus, löſe ihn in Alkohol auf, präcipitire mit einer alkoholiſchen Auflöſung von eſſigſaurem Bleioxyd, filterire den Niederſchlag ab, ſetze Waſſer und baſiſch eſſigſaures Bleioxyd und Ammoniak zu, und waſche den erhaltenen Niederſchlag mit Waſſer aus. Dieſen Niederſchlag extrahire man mit Alkohol, leite in die Löſung H^2S, filtrire, verdampfe, vermiſche den Rückſtand mit Barytwaſſer, filtrire, leite Kohlenſäure in die Löſung, erwärme, filtrire und verdampfe, oder man präcipitire den Baryt mit Schwefelſäure.

Wer dieſen Umweg vermeidet, erhält in keinem Falle einen Körper, der einen beſonderen Namen verdient, ſondern ein Gemenge mehrerer Subſtanzen. Iſt auch die Quantität der Beimengungen (von Sulphaten, Phosphaten, Chlorüren, Fellinſäure, Cholinſäure ꝛc.) nicht groß, ſo beſtehen doch dieſe Beimengungen, und dieß iſt genug.

Dieſe mit Baryt eine auflösliche Verbindung eingehende Subſtanz iſt das erſte Hauptzerſetzungsprodukt des Bilins in der Galle ſelbſt, ohne deßhalb noch friſche Galle zu ſein oder in Verbindung mit Soda als friſche Galle betrachtet werden zu können; von friſcher Galle iſt ſie beträchtlich verſchieden. Dieſe Säure iſt eine gepaarte Säure und, wie Berzelius lehrt, nicht die einzige Verbindung, die Fellinſäure mit Bilin eingeht. Bei der Behandlung der friſchen Galle finden wir noch andere Verbindungen; will man ſie von der oben angegebenen Zuſammenſetzung erhalten, ſo muß man warten, bis das Bilin zum Theil metamorphoſirt iſt, und deßhalb keine ganz friſche Galle anwenden. Das Entfärben der Galle mit thieriſcher Kohle, nach vorhergegangenem Verdampfen zur Trockene, das Stehenlaſſen während einigen Tagen, ehe man die Galle verarbeitet, das Digeriren mit Alkohol und Aether und andere derartige unbedeutende Einflüſſe zuſammen, ſchei-

Digitized by Google

nen dem Bilin Gelegenheit zu geben, ſich in einigermaßen feſtem Verhalten zu metamorphoſiren, ſie ſcheinen die Urſache zu ſein, daß die genannte Verbindung der Fellinſäure mit Bilin zu Stande kommt.

Es blieb nun jedoch noch eine wichtige Frage zu beantworten übrig. Nämlich beſteht die Galle wohl, außer den kleinen Beimengungen der Fellinſäure, Cholinſäure (Dyslyſin, Cholſäure?), Taurin, Extractivſtoffen und Salzen, aus einer Subſtanz, die Bilifellinſäure genannt wird, aber die Eigenſchaft hat ſauer zu reagiren und ſich mit Baſen zu verbinden, und kann deßhalb von der organiſchen Subſtanz der Galle, die aus dem auflöslichen Barytſalz geſchieden wurde, nicht wieder reine Galle erzeugt werden, indem man ſie mit Soda verbindet? Ich zögere nicht, hierauf zu antworten: daß dieſe Annahme eine der größten Unwahrheiten der heutigen Wiſſenſchaft iſt, und kann dies der einfachſte Verſuch beweiſen. In nicht zu alter Galle präcipitirt Eſſigſäure nur Schleim; in der künſtlich dargeſtellten Sodaverbindung dagegen gibt Eſſigſäure einen ſehr reichlichen Niederſchlag von Gallſtoff. Die ſogenannte choleinſaure Soda iſt deßhalb keine friſche Galle, denn wäre dies wahr, ſo frage ich, warum Eſſigſäure die eine nicht, die andere wohl präcipitire.

Bei der Abhandlung der friſchen Galle werden wir dies näher beſprechen; es wird dann deutlich werden, daß ein wichtiger Unterſchied zwiſchen friſcher Galle und zur Trockene verdampfter, nicht ganz friſcher Galle, ſtattfindet.

Zweitens werden wir dann zeigen, daß in friſcher und in nicht friſcher Galle ein Stoff vorkommt, der verſchieden von der Subſtanz iſt, die wir weiter oben als Bilifellinſäure beſchrieben haben, nämlich der Subſtanz, die mit Baryt eine auflösliche Verbindung bildet; dieſer Stoff nämlich wird nicht von baſiſch eſſigſaurem Bleioxyd präcipitirt, allein durch Wärme

Digitized by Google

und Zeit wird er verändert und alsdann allerdings vom genannten Salze niedergeſchlagen.

Was nun drittens den Stoff betrifft, der in dem unauflöslichen Barytſalze enthalten iſt, ſo kann derſelbe nicht durch freie Fellinſäure oder freie Cholinſäure verunreinigt ſein, denn er iſt in Barytwaſſer löslich. Er wird von Bleiſalzen niedergeſchlagen und iſt deßhalb nicht das Bilin Berzelius'. Er entſteht aus Bilin und iſt ſchon in größerer oder geringerer Menge in friſcher Galle vorhanden, allein die Quantität davon nimmt mit dem Alter der Galle ſtets zu, bis zuletzt das Bilin ganz verſchwunden iſt. In keinem Falle darf man dieſen Stoff für ein Gemenge von Bilifellinſäure mit Bilicholinſäure oder ein Gemenge von Bilin mit Fellinſäure anſehen, da er eine gut beſtätigte chemiſche Verbindung iſt.

Sollen wir ihn Choleinſäure nennen? Dieſe Bezeichnung iſt in unwahrem Sinne, nämlich für die ganze Galle, gebraucht, und ſchon deßhalb glaube ich, daß dieſer Name aus der Wiſſenſchaft geſtrichen werden muß. Der Name Choleinſäure wird jederzeit an Unwahrheiten, die einſt in der Wiſſenſchaft exiſtirt haben, erinnern. Ich nenne ihn deßhalb Bilifellinſäure, ein Wort, das ich nicht in dem Sinne eines Gemenges von Bilin und Fellinſäure annehme, ſondern darunter das verſtehe, was Berzelius in ſeinem Lehrbuche, Theil VI. pag. 124, eine Vereinigung von Bilin und Fellinſäure, mit einem Minimum Bilin, nennt. Dieſe Bilifellinſäure iſt ein erſtes Zerſetzungsprodukt des Bilins und liefert bei der Zerſetzung mit Säuren Dyslyſin, Fellinſäure, Cholinſäure, Ammoniak und Taurin. Ihr Charakter als Säure iſt nicht zu verkennen, ſie verbindet ſich, wie wir ſchon geſehen, mit Bleioxyd in drei Verhältniſſen; ferner mit Soda und Baryt, und demnach auch mit vielen andern Baſen.

Die von uns befolgte Methode, dieſe Bilifellinſäure rein

Digitized by Google

zu erhalten, läßt noch Zweifel über ihre vollkommene Reinheit übrig; denn obschon das Sodasalz aus Alkohol beim Zusatz von Aether krystallisirt, so ist dadurch keine Reinigungsweise bedingt. Die freie Fellin- und Cholinsäure, die in der organischen Substanz der Bleisalze enthalten war, ist allerdings durch den Baryt entfernt, ebenso die letzten Spuren der Fette, allein es bleibt dessen ungeachtet doch zu beantworten: ob alle fremde Beimengungen ausgeschlossen worden sind. Die Zukunft allein kann diese Frage beantworten.

Oberflächlich betrachtet, scheint ein Unterschied stattzufinden zwischen der Substanz, die Berzelius Bilifellinsäure nennt, und derjenigen, die ich unter diesen Namen aufgenommen habe, nämlich die organische Substanz des auf pag. 96 genannten Barytsalzes. Berzelius' Bilifellinsäure scheint ein losgepaarter Körper zu sein, der mehr und mehr Fellinsäure verliert, um sich zuletzt in reines Bilin zu verwandeln. Diese Eigenschaft theilt nicht die von uns untersuchte Bilifellinsäure.

Es ist jedoch nur scheinbar, daß die Bilifellinsäure Berzelius' von ihm als eine so leicht veränderliche Substanz beschrieben sei; in seiner Gallenanalyse hatte er es mit festen Verbindungen von Bilin mit Fellinsäure und mit Gemengen von Bilin mit Bilifellinsäure, von Bilin und Bilifellinsäure mit Fellinsäure ꝛc. zu thun, je nachdem die Galle verschieden war oder verschiedene Gallen untersucht wurden. — Berzelius spricht sich bestimmt über die chemische Verbindung des Bilins mit Bilinsäure aus (Lehrbuch, pag. 118 und 123); er nimmt zwei Verbindungen an, wovon die eine in Aether aufgelöst wird und an Bilin ärmer, und die andere bilinreichere in Aether ungelöst bleibt.

Diesem Verhalten muß die Ursache zugeschrieben werden, daß die organische Substanz, die unter dem Namen Choleinsäure analysirt worden, eine feste Zusammensetzung zeigte.

Digitized by Google

Sie wurde stets mit Aether behandelt, und kommen also in der Galle freie Fellin- oder Cholinsäure vor, oder aber diese Säure in Verbindung mit einer geringen Menge Bilin, so daß sie in Aether auflöslich sind, so muß der Theil, der beim Ausziehen mit Aether zurückbleibt, davon gereinigt worden sein. — Was jedoch in den von mir untersuchten Bleisalzen vorkam, war in Aether ziemlich leicht löslich und behielt vor und nach der Behandlung mit Aether dieselbe Zusammensetzung; auch hierin stimmt deßhalb diese Substanz mit der Bilifellinsäure Berzelius' mit einem Minimum Bilin überein.

Aus der bis hierher mitgetheilten Untersuchung nicht ganz frischer, getrockneter und mit thierischer Kohle entfärbter Galle geht hervor:

1) Daß ein Hauptbestandtheil darin vorkommt, der sich mit Basen vereinigen läßt, eine Säure

$$C^{102} H^{172} N^4 O^{21} S.$$

Bilifellinsäure mit Bilin im Minimum.

2) Daß dieser Körper mit freier Fellin- und Cholinsäure verunreinigt ist. Diese beiden freien Säuren, wovon nur geringe Quantitäten in den von mir untersuchten Gallsorten gefunden wurden, verunreinigen alle Salze, wenn man keine Barytverbindung analysirt.

3) Außer den sub 1 und 2 genannten Stoffen findet man in zur Trockene abgedampfter, mit thierischer Kohle entfärbter und mit Aether ausgezogener Galle viele Stoffe nicht, die von der Kohle zurückgehalten und von Aether aufgelöst werden. Dieser Weg führt uns also auch zu einer Methode, die Galle zu analysiren, indem wir dadurch hauptsächlich nur einen Körper, ein Zersetzungsprodukt des Bilins, nämlich Bilifellinsäure, erhalten.

4) Der Antheil der Galle jedoch, der von basisch essigsaurem Bleioxyd und Ammoniak nicht niedergeschlagen wird,

Digitized by Google

enthält wichtige Gallbeſtandtheile, die ausführlich ſtudirt werden müſſen. Dieſe ſind nicht Chol- oder Fellinſäure, auch nicht Cholinſäure, nicht Bilifellin-, Bilicholin-, Fellan- oder Cholanſäure, aber nichts deſto weniger Beſtandtheile der Galle, die man nicht überſehen darf; ſie ſind ſelbſt wichtiger, als die organiſchen Subſtanzen der unterſuchten Bleiſalze, weil dieſelben aus jenen entſtanden ſind und willkürlich daraus erzeugt werden können. Die Menge derſelben in nicht friſcher Galle iſt ſehr verſchieden, bald kommt darin wenig, bald viel vor, bis zu einem Achtel der Quantität der in den Bleiſalzen organiſchen Subſtanzen. Auf pag. 59 iſt angegeben, wie ſie zu erhalten ſind. Später werde ich ſie unter der Ueberſchrift: Bilin aus friſcher und nicht friſcher Galle abhandeln.

Hinſichtlich der Eigenſchaften der in nicht ganz friſcher Galle den Hauptbeſtandtheil ausmachenden Subſtanz glaube ich, daß dieſelben vollſtändig mit denen der Bilifellinſäure mit einem Minimum Bilin übereinſtimmen. Mit Kali, Natron, Ammoniak und Baryt bildet ſie auflösliche Salze, von bitterm Gallgeſchmack, und deren Auflöſungen wie Seifenwaſſer ſchäumen. In kohlenſaurem Kali, Natron und Ammoniak iſt ſie ebenfalls löslich. In der neutralen Kalilöſung ſowohl, als in der neutralen Barytauflöſung bewirken ſalpeterſaures Silberoxyd, ſchwefelſaures Kupfer- und Zinkoxyd und neutrales eſſigſaures Bleioxyd Niederſchläge; Queckſilberchlorid verurſacht darin eine kaum bemerkbare Trübung.

Von Schwefel-, Salpeter- und Salzſäure wird ſie aus ihren Salzen als ein weißes, beim Erwärmen zuſammenbackendes Pulver niedergeſchlagen. Sie enthält nur wenig Bilin, weßhalb der Niederſchlag nicht ſogleich klebrig. Dieß iſt auch der Grund, weßhalb Eſſigſäure in den neutralen Alkaliſalzen wirklich einen Niederſchlag gibt. Dieſer Punkt iſt oft beſprochen worden; Einige haben darin einen Beweis für die

Digitized by Google

Gegenwart der Cholſäure geſehen, und Berzelius ſelbſt ſcheint dieſe Anſicht zu theilen (Annalen, Bd. 43, S. 50). Iſt mit der Fellinſäure wenig Bilin verbunden, ſo ſchlagen alle Säuren daraus Fellinſäure nieder; auch ſehr verdünnte Eſſigſäure, weil Fellinſäure in eſſigſäurehaltigem Waſſer beinahe unauflöslich iſt. Iſt dagegen in dem neutralen Salze viel Bilin enthalten, ſo wird von Eſſigſäure nichts niedergeſchlagen, weil Fellinſäure mit viel Bilin in Waſſer, das mit Eſſigſäure verſetzt iſt, auflöslich iſt. Bilifellinſäure, ſelbſt mit einem Maximum Bilin, iſt in Mineralſäuren unlöslich, ſie wird daher von Schwefel-, Salpeter- und Salzſäure niedergeſchlagen.

Ich halte dieſe Unterſcheidungsweiſe für wichtig; dieſer Umſtand hat Anleitung zum Verkennen der Fellinſäure und zur Verwechſelung derſelben mit Chol-, Cholin- oder Fellanſäure gegeben. Friſche Galle, nur einmal zur Trockene verdampft, gibt mit Eſſigſäure einen reichlichen Niederſchlag, und ſelbſt ſchon ohne Eſſigſäure, bei alleinigem Waſſerzuſatz, entſteht ein hauptſächlich aus Fellinſäure beſtehender Niederſchlag. Nachdem derſelbe ſich abgeſetzt, bewirkt Eſſigſäure in der Flüſſigkeit ſtets ein Präcipitat.

Ich wiederhole deßhalb, daß man daraus, daß, wenn Eſſigſäure in den Gallſubſtanzen einen Niederſchlag gibt oder nicht, keineswegs auf die Anweſenheit der Fellinſäure ſchließen darf, da dieß unter Anderm von der Quantität des zugleich vorhandenen Bilins abhängt. Bilifellinſäure wird aus bilifellinſauren Salzen mit Bilin im Minimum von Eſſigſäure wirklich als weißes Pulver niedergeſchlagen.

Durch ſtarkes Trockenen, d. h. bei 130°, wird ein Theil des Bilins in der freien Bilifellinſäure mit einem Minimum Bilin zerſetzt, und der Rückſtand dadurch in Barytwaſſer ganz unlöslich. In dieſem Falle iſt zu wenig Bilin vorhanden, um auflöslichen bilifellinſauren Baryt zu bilden. Fellinſaurer Ba-

Digitized by Google

ryt iſt in Waſſer beinahe unlöslich. Hierin hat man gleichfalls ein Kennzeichen, daß die in Rede ſtehende Subſtanz keine Fellanſäure enthält, denn fellanſaurer Baryt iſt in Waſſer ſehr leicht löslich, auch kann ſie keine Cholſäure enthalten, denn cholſaurer Baryt iſt gleichfalls ſehr leicht löslich.

Vollkommen friſche Galle.

Friſch im angedeuteten Sinne des Wortes iſt diejenige Galle, die von dem kurz zuvor lebenden Thiere erhalten wurde. Sie iſt die Flüſſigkeit, die in den Darmkanal des Thiers entleert wird, und könnten wir ihre Zuſammenſetzung erforſchen, ſo könnten wir ihr die phyſiologiſche Stellung in der Reihe der zur Speisverzehrung gehörenden Stoffe anweiſen.

Die Galle iſt jedoch kürzere oder längere Zeit in der Gallenblaſe vorhanden, ehe ſie entleert wird; ſie ſammelt ſich darin an, wird vielleicht niemals in der Art entleert, daß die Gallenblaſe keine Galle mehr enthält; es bleibt etwas darin, es kommt etwas dazu und es geht ein Theil daraus, aber gerade deßhalb iſt die friſcheſte Galle doch keine friſche Galle im eigentlichen Sinne des Wortes, und iſt ſie wirklich eine Flüſſigkeit, die raſcher Umſetzung unterworfen iſt, ſo iſt in der Gallenblaſe ſelbſt hierfür hinlänglich Gelegenheit. Galle, in dem Zuſtand, wie ſie von der Leber ſecernirt wird, kennen wir nicht, und werden wir ſie niemals zu ſtudiren im Stande ſeyn, wohl aber Galle in dem Zuſtand, wie ſie in der Gallenblaſe vorkommt.

Dieſer wichtige Moment iſt Berzelius nicht entgangen; er hat im Gegentheil nachdrücklich darauf hingewieſen, und ob-

Digitized by Google

gleich es ein natürlicher Schluß war, den er aus der raschen Umsetzung zog, welche er bei Galle außerhalb des Körpers beobachtete, so ist dieser Schluß doch für die chemische Kenntniß der Galle und ihre physiologische Wirkung von größter Wichtigkeit. Von dem ersten Augenblick ihrer Abscheidung an bis zu ihrer Entfernung mit den Faeces aus dem Organismus ist sie in fortwährender Umsetzung ihrer Bestandtheile begriffen und pflanzt sie diese Umsetzung auf viele Speisen und was von Speisen schon im Darmkanal verändert worden ist, fort. Dieselbe Veränderung erleidet Galle unter dem Einfluß chemischer Untersuchungen, und so unmöglich es deßhalb bleiben wird, sie jemals in ihrem ursprünglichen Zustand kennen zu lernen, so beschwerlich bleiben alle Folgerungen, ihre ursprüngliche Natur annähernd zu bestimmen.

Eine Hauptbeschwerde ist der Umstand, daß man keine zwei Gallenblasen findet, deren Inhalt derselbe ist. So viel frische Ochsengallen ich auch untersucht habe, so selten habe ich die einzelnen Gallen von gleicher Beschaffenheit, zuweilen aber große Verschiedenheiten zwischen denselben gefunden. Sowohl die Farbe als die Consistenz, aber auch die Natur der Bestandtheile der frischen Ochsengalle von Thieren, die mit gleichem Futter genährt wurden, und zu derselben Zeit geschlachtet wurden, fand ich sehr verschieden. Untersucht man sie auf vollkommen dieselbe Weise, so erhält man nicht allein sehr verschiedene Quantitäten gleicher Bestandtheile, sondern auch verschieden zusammengesetzte Körper. Ich will hier zwei Arten von Substanzen anführen, Gemenge, worauf ich weiter unten zurückkommen werde, die aus verschiedenen ganz frischen Gallen erhalten wurden: organische Substanzen, die alle mit Bleioxyd verbunden gewesen und von freier Fellin- und Cholinsäure, Farbstoffen, Fetten, Taurin und Salzen gereinigt und mit Baryt verbunden waren. (C = 75,12):

Digitized by Google

	I.	II.
C	63,08	58,58
H	8,94	8,76
N		4,09
O		24,84
S	2,63	3,73.

Dieser Unterschied ist bedeutend; vielleicht wird man noch größere Differenzen finden, allein alle von mir untersuchten frische Gallen ließen sich zu einer dieser beiden Arten zurückführen. Die sogenannte Choleinsäure aus frischer Galle müßte also so verschiedenartig zusammengesetzt seyn.

Der mit Baryt verbundene Stoff, von dem ich hier rede, war vollkommen auf gleiche Weise verarbeitet worden und vorher stets von einer reichlichen Menge Fellin- und Cholinsäure gereinigt worden. Werden diese beiden Säuren nicht vorher abgeschieden, so findet eine größere Näherung in der Zusammensetzung Statt, denn gerade die Gallsorten, die einen niedrigeren Kohlenstoffgehalt gegeben, hatten viel Fellin- und Cholinsäure geliefert. Die Ursachen der verschiedenen Quantitäten Fellin- und Cholinsäure, die auf gleiche Weise aus frischer Galle abgeschieden werden können, sowie die Ursache, daß eine Galle beim Trockenen sehr schnell metamorphosirt wird, während eine andere viel langsamer metamorphosirt wird, ist mir unbekannt geblieben.

Präcipitirt man dieselbe Galle nach einander mit neutralem essigsaurem Blei und basisch essigsaurem Blei und verdampft man die durch H^2 S von Blei befreite Flüssigkeit, so kann man eine neue Quantität niederschlagen; nach wiederholtem Verdampfen der zurückbleibenden Flüssigkeit, werden jedesmal neue Mengen organischer Substanzen niedergeschlagen, die eben erwähnte zweifache Verschiedenheit zeigen. Es ist unrichtig, daß frische Galle mit basisch essigsaurem Bleioxyd niedergeschlagen

Digitized by Google

werden kann, im Gegentheil bleibt ein großer Theil derselben in der Flüssigkeit aufgelöst.

Schlägt man eine Auflösung vollkommen frischer Galle in Alkohol zuerst mit einer alkoholischen Lösung von neutralem essigsaurem Blei und nach dem Abfiltriren des Niederschlags mit basisch essigs. Blei und Wasser nieder, so erhält man in dem letzteren Bleisalze einen Theil der organischen Substanzen der Galle, die man auf sehr einfache Weise vollständig metamorphosiren kann. Das Bleisalz wird nämlich unter Wasser gut ausgeknetet, darauf mit Alkohol ausgezogen, in die alkoholische Lösung H^2S geleitet, das entstandene Pb S abfiltrirt und die alkoholische Lösung abgedampft. Die rückständige Masse ist in Wasser nur zum Theil löslich; das Wasser wird dadurch milchicht und setzt nach einiger Zeit einen harzartigen Stoff ab. Auch bei dem sorgfältigsten Abdampfen des Alkohols ist diese Substanz nicht trocken zu erhalten, ohne dadurch zum Theil in Wasser unlöslich, also zersetzt und ein Gemenge geworden zu sein.

Läßt man den harzartigen Körper sich absetzen und dampft die Flüssigkeit, die nach ein Paar Tagen hell geworden ist, auf einem Wasserbade ab und trockenet man den Rückstand bei 98° à 99°, so löst sich derselbe nur zum Theil in Wasser auf. Durch das Verdampfen ist ein weißer pulverförmiger Körper entstanden, der fast vollständig auf einem Filtrum gesammelt werden kann. Die davon abgelaufene milchweiße Flüssigkeit, nochmals verdampft und der Rückstand bei 98 à 99° getrockenet, ist wiederum zum Theil in kaltem Wasser unlöslich; filtrirt man das Ungelöste ab und verdampft die wässerige Lösung, so erhält man zuweilen nichts als Taurinkrystalle.

Bei dem einfachen Abdampfen alkoholischer und wässeriger Lösungen der mit Bleioxyd verbindungsfähigen Substanzen aus frischer Galle, erhält man also nichts als Taurin, einen

Digitized by Google

harzartigen Körper und eine pulverförmige Subſtanz, welche beide letzteren in Waſſer unlöslich ſind. Die Natur dieſer beiden Subſtanzen im Verband mit der Natur des Taurin muß demnach ein gutes Mittel abgeben, der Veränderung der urſprünglichen Subſtanz auf die Spur zu kommen. Die urſprüngliche Subſtanz iſt nun Bilifellinſäure, entweder mit oder ohne Bilifellinſäure, demnach Fellinſäure, mit oder ohne Cholinſäure und Bilin, in Verbindung mit Ammoniak und gemengt mit Taurin.

Hieraus geht hervor, daß das Verdampfen und ſtarke Trockenen eine ähnliche Veränderung des Bilins hervorruft, als das Kochen mit Salzſäure.

Die Producte dieſer Zerſetzung ſind wieder Taurin, Ammoniak, Fellin- und Cholinſäure; das Ammoniak verbindet ſich mit den beiden Säuren und wird demnach zum Theil zurückgehalten, zum Theil verflüchtigt und während nichts Anderes erzeugt wird, bleibt man bei der Zerſetzung des abgedampften und metamorphoſirten, mit Bleioxyd verbindungsfähigen Theils der friſchen Galle, allein hinſichtlich n H^2 O, das gebunden oder abgeſchieden worden, im Unſichern. Die Zuſammenſetzung der Fellinſäure iſt bekannt, die der Cholinſäure, des Taurins und Ammoniaks, gleichfalls und es muß daher der metamorphoſirte Körper, der urſprünglich Bilin, in Verbindung mit Fellin- und Cholinſäure enthielt und der nach ſeiner Metamorphoſe dieſe beiden Säuren in größerer Menge, an Ammoniak gebunden und mit Taurin gemengt, enthielt, allen C H N O S deſſen, was er vor der Metamorphoſe geweſen, enthalten. Auf gleiche Weiſe wird es möglich, annähernd auf die Zuſammenſetzung des Bilins zu ſchließen, weil man die Produkte kennt, die bei deſſen Metamorphoſe erſtehen. Bilin muß alſo die Elemente des Taurins, Ammoniak der Fellin- und Cholinſäure, mit oder ohne H^2 O enthalten.

Digitized by Google

Die durch einfaches Verdampfen und Trockenen bei 98 à 99° der Fellinsäure bewirkte Metamorphose des Bilins ist also indentisch mit der Metamorphose, die durch Salzsäure hervorgebracht wird; die eine erklärt die andere, bestätigt die andere; die Gegenwart der Fellin- und Cholinsäure ist wahrscheinlich die Ursache der beim Trockenen entstehenden Metamorphose des Bilins, sowie Salzsäure die Ursache davon beim Kochen ist; denn Bilin für sich allein wird beim Trockenen viel langsamer in Taurin, Ammoniak, Fellin- und Cholinsäure umgewandelt, als Bilifellinsäure. Salz-, Schwefel-, Chol-, Fellin-, Cholinsäure, und gewiß noch viele andere Säuren befördern daher die Umsetzung des Bilins. Die Säure der Darmflüssigkeit muß deßhalb auch die Umsetzung befördern; sie sättigt allerdings einen Theil des Alkalis der Galle, allein die dadurch frei gewordene Fellin- oder Cholinsäure wirkt dann als freie Säure, die auf das übrig gebliebene Bilin zersetzend einwirkt. Ich stelle als vorläufiges Resultat der jetzt folgenden Untersuchungen, zum besseren Verständniß dieser verwickelten Sache in den Vordergrund, daß in frischer Galle eine große Quantität Bilin, theils in Verbindung mit Fellin- und Cholsäure, theils unverbunden vorkommt, das bei seiner Umsetzung sowohl in Taurin als Ammoniak vollständig verwandelt wird. Auch damit wird bestätigt, daß Bilin die Elemente von

$$N^2 H^6 C^4 H^{14} N^2 O^6 S^2 \text{ und}$$

von $C^{50} H^{72} O^6 +$ n. aq.

enthalten muß.

Zerſetzung friſcher Galle, die unmittelbar aus dem Thiere in Alkohol entleert worden.

In eine zur Hälfte mit 2 L. Alkohol von 32° angefüllten Flaſche wurden drei Gallen, noch warm, unmittelbar nachdem die Kühe geſchlachtet waren, in dem Schlachthauſe ſelbſt entleert. Nach dem Erkalten wurde der Schleim abfiltrirt. Die helle grüne Auflöſung wurde darauf mit einer alkoholiſchen Löſung von neutralem eſſigſaurem Bleioxyd theilweiſe von Schwefelſäure, Phosphorſäure und Chlor gereinigt. Es entſtand ein grüner Niederſchlag, der abfiltrirt wurde; die durchgelaufene Flüſſigkeit hatte keine grüne, ſondern eine hochgelbe Farbe, mit einem Stich ins Grüne*). Dieſer Niederſchlag A. betrug nicht mehr oder weniger, als aus der mit thieriſcher Kohle entfärbten und zuvor eingedampften Galle.

Zu der abfiltrirten Flüſſigkeit wurde Waſſer und eſſigſaures Blei gefügt, wodurch eine ziemlich reichliche Menge desſelben pflaſterartigen Niederſchlags B. entſtand, der aus getrockneter Galle, jedoch in geringer Menge, erhalten wurde. Nach dem Abfiltriren dieſes einigermaßen gefärbten Niederſchlages gab baſiſch eſſigſaures Bleioxyd, in Ueberſchuß zugeſetzt, eine neue Quantität eines wiederum nicht ganz weißen Niederſchlags. Die von dem Niederſchlag C. abfiltrirte Flüſſigkeit wurde durch kohlenſauren Ammoniak von Blei befreit und abfiltrirt D. Die helle ungefärbte, von Blei befreite Flüſſigkeit ließ nach dem Verdampfen auf dem Waſſerbade, im Verhältniß zu den Bleiniederſchlägen, eine viel größere Maſſe zurück, als bei ge-

*) Zuweilen haben friſche Gallen ſchon urſprünglich keine grüne Farbe; ich habe die Urſache dieſer Verſchiedenheit nicht entdecken können.

Digitized by Google

trockneter Galle beobachtet worden; baſiſch-eſſigſaures Bleioxyd, das vorher in Ueberſchuß zugeſetzt worden und keinen weiteren Niederſchlag mehr gab, bewirkte jetzt in dem mit Waſſer verdünnten Rückſtand einen reichlichen Niederſchlag; durch das Abdampfen des Bilins iſt daſſelbe demnach in Bilifellinſäure verwandelt worden. Nachdem beim Zuſatz von baſiſch-eſſigſaurem Bleioxyd im Ueberſchuß kein Präcipitat, auch beim Zufügen von Waſſer, mehr entſtand, wurde die Flüſſigkeit abfiltrirt und zum zweiten Male durch kohlenſaures Ammoniak von Blei befreit und verdampft. Nach dem Verdampfen des Waſſers blieb Bilin mit eſſigſaurem Natron und zwar in reichlicher Menge zurück.

Dieſelben Verſuche wurden mit zwei Gallen wiederholt, die jede beſonders noch warm aus dem Thier in ein Gefäß mit Alkohol entleert worden. Die Reſultate blieben ſich gleich, aber die Quantitäten der Niederſchläge mit neutralem eſſigſaurem Bleioxyd und baſiſch eſſigſaurem Bleioxyd differirten bedeutend von einander. Augenfällig iſt es, daß die Niederſchläge mit baſiſch eſſigſaurem Blei aus friſcher Galle ſehr weich ſind, bei gelinder Wärme wie Diapalmpflaſter ſchmelzbar, während die Niederſchläge aus zuvor getrockneter Galle hart und feſt ſind; ein deutlicher Unterſchied, der nicht zufällig ſein kann.

Sämmtliche Bleiſalze wurden getrocknet und mit abſolutem Alkohol behandelt.

Es zeigte ſich ſogleich ein wichtiger Unterſchied zwiſchen friſcher und nicht friſcher, zur Trockene verdampfter und nicht zur Trockene verdampfter Galle. Ich will dies näher belegen:

I. Neutrales eſſigſaures Bleioxyd und Waſſer: in friſcher Galle unbedeutender Niederſchlag; in nicht friſcher ein viel ſtärkerer.

II. Baſiſch eſſigſaures Bleioxyd: in friſcher Galle ſehr ſtarker Niederſchlag; in nicht friſcher ein viel ſchwächerer.

Digitized by Google

I. Hatte aus frischer Galle und nicht frischer Galle dasselbe Ansehen, aber aus der ersteren ziemlich gefärbt.

II. War bei frischer Galle und getrockneter von sehr verschiedenem Aussehen. Aus nicht frischer Galle war der Niederschlag fest, klebrig, zusammenhängend; aus frischer weich, dickflüssig, gleichfalls klebrig. — Während des Trocknens verhalten sie sich auch ganz anders. Der Niederschlag aus der nicht frischen Galle konnte auf einem Wasserbade ziemlich schnell getrocknet werden, so daß er sich in der Wärme pulverisiren ließ. Der Niederschlag aus frischer Galle war und blieb bei 100° viele Tage lang weich, dickflüssig, wurde beim Erkalten wohl fest, jedoch beim Erwärmen wieder weich.

Bei drei Arten frischer und nicht frischer Galle bewährte sich diese Verschiedenheit, die also wesentlich ist und unsere Aufmerksamkeit verdient.

III. Nachdem durch kohlensaures Ammoniak das Blei aus der Flüssigkeit entfernt worden, die durch das überschüssige basisch essigsaure Bleioxyd stark alkalisch reagirte, und nicht mehr präcipitirt wurde, wurde beim Abdampfen von nicht frischer Galle eine Flüssigkeit erhalten, die von basisch essigsaurem Bleioxyd nicht präcipitirt; frische Galle, ebenso behandelt, wurde dagegen sehr stark niedergeschlagen. Es ist demnach in frischer Galle nach der Präcipitation mit basisch essigsaurem Bleioxyd eine Substanz zurückgeblieben, die unter dem Abdampfen der Flüssigkeit verändert wird, und einen neuen Körper bildet, der nun mit Bleioxyd verbindungsfähig ist. Dieselbe Substanz muß bei dem Abdampfen der frischen Galle an und für sich gleichfalls verändert werden, und es unterscheiden sich also abgedampfte und nicht abgedampfte Galle wesentlich durch die Natur ihrer Bestandtheile.

IV. Den Körper, der verändert worden, nenne ich mit

Digitized by Google

Berzelius Bilin; das was bei der Veränderung entſteht, muß ebenſowohl wie das, was in den andern Bleiſalzen enthalten iſt, näher unterſucht werden.

V. Dieſe Bleiſalze können jedoch keinen vollſtändigen Aufſchluß über die Natur der die Hauptmaſſe der friſchen Galle bildenden Stoffe geben; ſie enthalten nur Zerſetzungsprodukte. Wenn man alſo aus ihnen bei der Unterſuchung ähnliche Reſultate erhält, wie aus den Bleiſalzen nicht ganz friſcher zur Trockene verdampfter Galle, ſo beweiſt dies nur, daß durch das langfortgeſetzte Trockenen der Bleiſalze aus friſcher Galle die darin enthaltene organiſche Subſtanz in denſelben Stoff, den nicht friſche Galle geliefert hat, verwandelt wird.

VI. Die nach der Präcipitation mit baſiſch eſſigſaurem Bleioxyd in der Flüſſigkeit zurückgebliebene Subſtanz aus friſcher Galle verminderte ſich, nachdem das Blei durch kohlenſaures Ammoniak entfernt worden, unter dem Abdampfen, und konnte dadurch auf's Neue mit baſiſch eſſigſaurem Bleioxyd und einem großen Ueberſchuß an Waſſer niedergeſchlagen werden. Allein die Metamorphoſe des Bilins war durch dieſes einmalige Abdampfen nicht beendet; bei den drei Gallen (pag. 112) war ein zweites Verdampfen erforderlich, bei einer der andern Gallen (pag. 113) gleichfalls. Hierdurch erhielt man:

a. Bleiſalz mit einer alkoholiſchen Auflöſung von neutralem eſſigſaurem Bleioxyd aus der alkoholiſchen Gallenauflöſung.

b. Bleiſalz mit neutralem eſſigſaurem Bleioxyd nach Waſſerzuſatz.

c. Bleiſalz mit baſiſch eſſigſaurem Bleioxyd.

d. Bleiſalz, nachdem das überſchüſſige Blei durch kohlenſaures Ammoniak entfernt, die Flüſſigkeit abgedampft und wieder baſiſch eſſigſaures Bleioxyd zugeſetzt worden.

Digitized by Google

e. Bleisalz, nachdem das letztgenannte Salz abgeschieden und die in d. erwähnte Operation wiederholt worden; d. und e. wurden aus nicht frischer, zur Trockene verdampfter Galle nicht gebildet.

Das was von frischer (und nicht frischer) Galle nach der Abscheidung von e. zurückblieb, wurde durch kohlensaures Ammoniak von dem überschüssigen Blei befreit und auf die p. 59 angegebene Weise behandelt. Bei frischer und nicht frischer Galle zeigte sich keine Verschiedenheit in der Natur der Substanzen, so daß der einzige Unterschied sich auf große Quantitäten von d. und e. beschränkt, die in frischer Galle nicht angetroffen werden.

Unzweideutigere und bestimmtere Zeichen eines in frischer Galle sich metamorphosirten Stoffes kann man kaum irgendwie verlangen. Ich will zuerst die Bleisalze abhandeln, in der Art, wie sie bei der Trennungsweise erhalten wurden, und dann zur Betrachtung des mit Bleioxyd nicht verbindungsfähigen Körpers, der nach beendigter Metamorphose des Bilins zurückbleibt in Vergleichung mit dem aus nicht frischer Galle erhaltenen, übergehen.

A. Bleisalz aus der Auflösung von frischer Galle in Alkohol mit einer alkoholischen Lösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd erhalten. (pag. 112.)

Die verdünnte alkoholische Lösung der frischen Galle wurde durch Filtriren von Schleim befreit und darauf eine alkoholische Lösung von essigsaurem Bleioxyd zugesetzt. Hierdurch entstand nur ein geringer Niederschlag, der, auf einem Filtrum gesammelt, eine schöne grüne Farbe zeigte. Er mußte die Gallenfarbstoffe, besonders Biliverdin, dann aber fett-

Digitized by Google

saure Bleisalze, Chlorblei, schwefel-, phosphor- und kohlensaures Bleioxyd enthalten. Ich will zuerst über den wichtigsten Bestandtheil dieses Niederschlags reden, nämlich über das kohlensaure Bleioxyd, dessen Gegenwart ich schon pag. 81 nachgewiesen.

Wenn man nämlich den mit essigsaurem Bleioxyd in Alkohol erhaltenen Bleiniederschlag unter wenigem Wasser mit verdünnter Salpetersäure übergießt, so beobachtet man Kohlensäure-Entwicklung. Diese Kohlensäure rührt von dem kohlensauren Bleioxyd her, das durch doppelte Zersetzung des kohlensauren Natrons oder kohlensauren Ammoniaks, welche Salze in frischer Galle vorkommen, entstanden ist. In zur Trockene abgedampfter Galle fand ich keine Spur von Kohlensäure. Kommt in frischer Galle kohlensaures Natron vor, so vermindert sich ihr Gehalt, je nachdem das Bilin abnimmt und die Quantität Bilifellinsäure sich vergrößert, welche Säure sich mit dem Natron verbindet. Das aus Bilin, bei dessen Metamorphose in Fellinsäure, gebildete Ammoniak verbindet sich mit der Kohlensäure des kohlensauren Natrons und es entsteht daher bilifellinsaures Natron und kohlensaures Ammoniak.

Ist in frischer Galle kohlensaures Ammoniak enthalten, so muß dies in jedem Falle als ein Zersetzungsproduct betrachtet werden; in einem frischen Secretum läßt sich kein kohlensaures Ammoniak denken.

Dieser Versuch beweist unzweifelbar, daß in frischer Galle ein kohlensaures Alkali enthalten ist; daß dieses kohlensaures Natron und nicht kohlensaures Ammoniak ist, läßt sich leicht beweisen. Unmittelbar aus dem Thier genommene Galle zeigt eine alkalische Reaktion. Wenn dieselbe von kohlensaurem Ammoniak herrührte, so müßte ein mit Salzsäure befeuchteter Glasstab, den man über die Galle hält, Ammoniak anzeigen; es ist

Digitized by Google

jedoch keine Spur davon zu entdecken. Erſt nach Zuſatz von Aetzkali ſieht man Ammoniak hervortreten. Da nun kein anderes kohlenſaures Alkali die Urſache der alkoholiſchen Reaction der Galle ſein kann, als kohlenſaures Kali oder Soda, und Soda in großer Menge darin enthalten iſt, ſo nehme ich kohlenſaure Soda darin an; wäre kohlenſaures Kali darin, ſo bliebe dies in der Hauptſache daſſelbe.

Durch dieſes alkaliſche kohlenſaure Salz nämlich iſt der hauptſächlichſte Unterſchied zwiſchen abgedampfter und friſcher Galle bedingt. Es giebt an die gepaarte Säure, die Bilifellinſäure, an die ungepaarten Säuren Fellin- und Cholinſäure, die in friſcher Galle in geringer Menge, in abgedampfter dagegen in größerer Menge vorkommen, Alkali ab. Dieſes Alkali verbindet ſich mit der Cholſäure, wenn dieſe unter dem Abdampfen gebildet wird. Das kohlenſaure Natron ſtammt von dem Blutſerum her, woraus es direct in die Galle übergeht. Es könnte ſcheinen, daß die Gegenwart des kohlenſauren Natrons in friſcher Galle die Metamorphoſe des Bilins befördere, allein ein einfacher Verſuch überzeugt uns von dem Gegentheil. Wenn man nämlich den mit baſiſch eſſigſaurem Bleioxyd nicht fällbaren Theil der friſchen Galle, der Taurin, Fleiſchextract, eſſigſaures Natron und viel Bilin enthält, mit Salzſäure kocht, erhält man bald Fellinſäure, dieſe harzartige Säure, die in Waſſer unlöslich iſt, als Beweis, daß wirklich Bilin darin enthalten iſt.

Mengt man jedoch das Gemiſch von Taurin, Fleiſchextract, eſſigſaurem Natron und von Bilin, das von baſiſch eſſigſaurem Bleioxyd nicht niedergeſchlagen wird, mit ſo viel kohlenſaurem Natron als nothwendig, um es ſtark alkaliſch zu machen, digerirt es damit während einiger Zeit und verdampft es auf einem Waſſerbade damit zur Trockene, löſt den Rückſtand in Waſſer auf und fällt man die Flüſſigkeit mit baſiſch eſſigſaurem

Digitized by Google

Bleioxyd, filtrirt man ab, entfernt das Blei durch kohlensaures Ammoniak und verdampft, so behält man ein Gemenge organischer Substanzen zurück. Diese organischen Stoffe geben nun, mit Salzsäure gekocht, Fellinsäure. Das Bilin ist daher durch das kohlensaure Natron und Wasser nicht niedergeschlagen worden, d. h. es ist nicht in Bilifellinsäure verwandelt worden. (Kochen mit einem starken Alkali erzeugt übrigens Cholsäure.)

Derselbe Versuch wurde mit frischer Galle angestellt, die durch einen Ueberschuß von kohlensaurem Natron alkalisch gemacht, darauf zur Trockene eingedampft, in Wasser gelöst und mit basisch essigsaurem Bleioxyd präcipitirt wurde; die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit hinterließ beim Verdampfen einen Stoff, der von Salzsäure wiederum in Fellinsäure umgewandelt wurde. Bilin erleidet daher durch kohlensaures Natron und Wärme keine Zersetzung, weßhalb das kohlensaure Natron, unter dem Einfluß der Körperwärme, die Ursache nicht sein kann, daß die Metamorphose des Bilins schon in der Gallenblase selbst anfängt und in dem Dickdarm, unterstützt durch weiteres Alkali, vollendet wird.

Unmöglich können die Seifen der Galle einen Einfluß auf die Sättigung der Umwandlungsprodukte des Bilins haben, denn Cholin- und Fellinsäure, die zuletzt daraus hervorgehen, sind nicht im Stande, das Alkali der Seife von den Fettsäuren zu trennen und sich damit zu verbinden; Stearinsäure nämlich wird von Fellinsäure nicht aus ihrem Natronsalz abgeschieden. Ich behaupte also durchaus nicht, daß das kohlensaure Natron in der Galle eine Bedingung der Metamorphose des Bilins ist, sondern, daß unter der Metamorphose das kohlensaure Natron der Galle und das zu gleicher Zeit gebildete Ammoniak die neu entstandenen Säuren sättigen, und daß die Anwesenheit dieses Salzes in frischer Galle deßhalb ein sehr wichtiger Punkt ist. — Großen Antheil an der Verschiedenheit der einen

frischen Galle von der andern hat zum Theil das ursprünglich in der Galle vorhandene kohlensaure Natron; denn dadurch wird die Natur der neugebildeten Salze, deren Säuren aus dem Bilin entstehen, bestimmt. Der Unterschied von zur Trockene abgedampfter, nicht frischer Galle, hängt daher auch von der Quantität des kohlensauren Natrons ab. In Galle, sowie sie unmittelbar aus der Leber hervortritt, ist deßhalb Bilin mit kohlensaurem Natron; in Galle, die schon einige Zeit in der Gallenblase verweilt, bilifellin- und bilicholinsaures Natron und Ammoniak; in eingedampfter Galle bilifellin- und bilicholinsaures Natron und basisch bilifellin- und bilicholinsaures Ammoniak enthalten.

Indem ich auf den Niederschlag, der mit neutralem essigsaurem Bleioxyd in Alkohol gelöst, erhalten wurde, zurückblicke, erscheint es mir von Wichtigkeit, die Gegenwart des kohlensauren Bleioxyds mit aller möglichen Umsicht näher zu untersuchen. Hierzu wurde der Alkohol vorerst mit ein wenig verdünnter Schwefelsäure destillirt, um das etwa anwesende Ammoniak zurückzuhalten, sodann wurde er mit Aetzkalk digerirt und abdestillirt, um alle Kohlensäure zu entfernen, und wurde der überdestillirende Alkohol unmittelbar in dieselbe Flasche aufgefangen, in der kurz zuvor die warme frische Galle, die unmittelbar nach dem Schlachten der Kuh gebraucht wurde, enthalten war.

Die alkoholische Auflösung wurde in abgeschlossenen Geräthschaften filtrirt und nachdem sie vom Schleim gereinigt, mit einer alkoholischen Auflösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd versetzt und der entstandene Niederschlag bei Abschluß der atmosphärischen Luft auf einen Filter gesammelt. Dieser grüne Niederschlag gab, unmittelbar hernach unter Wasser, bei Zufügung einer Säure, eine reichliche Entwicklung von Kohlensäure zu erkennen.

Digitized by Google

Hiermit glaube ich jetzt den Beweis geliefert zu haben, daß in frischer Galle kohlensaures Natron (oder Kali) vorkommt. Chlor, Schwefel- und Phosphorsäure wurden in demselben grünen Niederschlage folgendermaßen nachgewiesen.

Ein Theil desselben mit Wasser ausgekocht und abfiltrirt gab mit salpetersaurem Silberoxyd einen reichlichen Niederschlag, der in Ammoniak löslich, in Salpetersäure aber unlöslich war. Ein andrer Theil wurde mit kohlensaurem Kali geglüht, um schwefel- und phosphorsaures Kali zu erhalten, der Rückstand mit Wasser ausgelaugt, filtrirt und mit Salpetersäure angesäuert. Salpetersaurer Baryt bewirkte einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt. Der Bleiniederschlag aus der alkoholischen Lösung enthielt daher schwefelsaures Bleioxyd.

Nachdem der schwefelsaure Baryt abfiltrirt worden, gab Ammoniak in der Flüssigkeit einen reichlichen Niederschlag von phosphorsaurem Baryt.

In Galle kommen also vor kohlen-, schwefel- und phosphorsaure Salze, Chlorüre von Natron und andern Alkalimetallen. Uebrigens enthielt dieser grüne Niederschlag beinahe alles Biliverdin und ist deßhalb diese Methode anwendbar, um dasselbe abzuscheiden.

Endlich waren darin fettsaure Bleisalze in größerer oder kleinerer Menge, je nach den verschiedenen Gallen. Ich übergehe diese mit Stillschweigen.

Der Natrongehalt der Galle verdient noch unsere besondere Aufmerksamkeit. Galle wurde betrachtet als eine Verbindung von einem Aequivalent Soda mit einem Aequivalent Choleinsäure; allein die Quantität des Körpers, der die Stelle einer Säure vertritt und daher das Natron sättigen kann, nimmt in der Galle fortwährend zu, die des Natrons bleibt ungeändert. Das Ammoniak verbindet sich mit dem freien, mit

Digitized by Google

Natron nicht verbundenen Antheil und es bleiben also die harzartigen Körper doch in dem Wasser der Galle aufgelöst.

Woher stammt jedoch das Natron? Es kann von Pflanzensäuren, die mit Natron verbunden waren, als kohlensaures Natron herrühren. Wöhler zeigte, daß bei dem Genuß von organischen Kali- oder Natronsalzen in dem Urin kohlensaure Salze gefunden werden. Die kohlensauren Salze müssen in diesem Fall sicher ein Blutbestandtheil sein, aber da wir beinahe mit allen unseren Nahrungsmitteln Kali- oder Natronsalze genießen, so haben wir eine fortwährende Quelle dieser kohlensauren Salze, die auf dem Wege durch den Urin und also auch durch die Galle aus dem Blute secernirt werden können.

Es kommt nun in der Galle ein kohlensaures Salz vor. Dasselbe ist noch bemerkbar, wenn schon eine große Menge Bilifellin- und Bilicholinsäure entstanden ist, welche das Natron großentheils sättigen und doppelt kohlensaures Natron bilden mußte. Aus diesem Grunde ist gleich nach Absonderuug der Galle aus den Gallenkanälchen, wann wahrscheinlich keine Spur Fellin- oder Cholinsäure in der Galle, sondern nur Bilin vorkommt, die Quantität des kohlensauren Natrons viel größer und es nimmt dieselbe stets ab, bis sie zuletzt ganz verschwunden ist. Bilin verbindet sich nicht mit dem Bleioxyd des basisch essigsauren Bleioxyds und wird deßhalb auch nicht die Kohlensäure des kohlensauren Natrons austreiben.

Erscheint die Galle in dem Zustande, wie sie aus dem Thier kommt, schon zum Theil als ein Soda- und Ammoniaksalz: so wird es wahrscheinlich, daß die Galle, die aus den Gallenkanälchen hervortritt, keins von beiden ist, kein Salz, sondern ein Gemenge von neutralem Bilin, mit kohlensaurem Natron, Phosphaten, Sulphaten, Chlorüren, Seifen, Farbstoffen und Fleischextract. Es ist hier ein Ueberschuß von alka-

Digitized by Google

lischem Salz, keine Säure und es kann deßhalb der Zersetzung des Bilins in der Gallenblase unmöglich eine solche Ursache zu Grunde liegen, wie diejenige, wenn Galle mit Salz-, Oxal- und Fellinsäure, bei Anwendung von Wärme, noch weiter zersetzt wird, als sie es schon ist. Welchem Umstande die Zersetzung in der Gallenblase bei Gegenwart von kohlensaurem Natron zugeschrieben werden muß, ist noch verborgen.

B. Bleisalz aus der wässerigen Auflösung mit neutralem essigsaurem Bleioxyd und Wasser. (pag. 112.)

Nachdem der vorhergehende Niederschlag abfiltrirt worden war, stellte die durchgelaufene Flüssigkeit eine durch Bilifulvin sehr wenig gelblich gefärbte, schwache alkoholische Auflösung dar. Sie wurde mit Wasser verdünnt und neutrales essigsaures Bleioxyd in Wasser gelöst, im Ueberschuß zugesetzt. Es entstand ein reichlicher Niederschlag, der gesammelt, ausgewaschen und getrocknet wurde. Es war viel härter, als von nicht frischer, durch thierische Kohle entfärbter Galle. Bei der Behandlung mit Alkohol blieb eine große Menge ungelöst zurück α. während bei nicht frischer Galle, die eingedampft und mit Aether ausgezogen worden war, alles in Alkohol aufgelöst wurde. Nachdem die Lösung wiederum zur Trockene verdampft worden war, blieb wieder eine viel härtere Masse zurück β. als dies bei oft frischer Galle der Fall war; in Alkohol war dieselbe sehr schwer löslich; β. wurde in Alkohol vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Schwefelblei abfiltrirt und der Alkohol verdampft. Hierbei blieb eine halb durchscheinende, lichtgelb gefärbte Masse zurück. Wäre diese einzig sogenannte Cholinsäure gewesen (Bilifellinsäure), so hätte sie durchscheinend sein müssen. Es mußte also ein anderer Körper beigemengt sein.

Digitized by Google

Zur Darstellung der reinen Bilifellinsäure hieraus, wurde die Masse mit Barytwasser behandelt, in welcher nur ein Theil aufgelöst wurde. Der größte Theil blieb klebrig und unaufgelöst, wodurch ein großer Unterschied mit dem auf dieselbe Weise dargestellten Körper aus nicht frischer Galle bedingt ist (p. 94). Nachdem dies Ganze 24 Stunden in gewöhnlicher Temperatur in einem verschlossenen Glase verweilt hatte, wurde es filtrirt und in die helle Flüssigkeit Kohlensäure geleitet, darauf wurde sie filtrirt, erwärmt, wieder filtrirt und eingedampft.

Dieses Barytsalz kann also keine Fettsäuren enthalten, keinen fellinsauren Baryt, keinen cholinsauren Baryt: es mußte mit einem Wort Bilifellinsäure sein. Deßhalb habe ich stets Baryt angewendet und glaube, daß er zu dieser Untersuchung besser als irgend eine andere Basis dienen kann; Sulphate und Phosphate werden durch denselben gleichfalls völlig ausgeschlossen.

1,009 gab 0,232 schwefelsauren Baryts oder

Baryt	15,09
Gallstoff	84,91
	100,00.

0,965, worin 0,819 organischer Substanz, gaben mit chromsaurem Bleioxyd 1892 C O^2 und 0,659 H^2 O. Dies macht

C 75,12

C 63,08

H 8,94.

In der That ein großer Unterschied gegen das, was wir aus einem Barytsalz von nicht ganz frischer Galle, auf dieselbe Weise bereitet erhalten haben (pag. 96). Die Eigenschaften des in der Barytverbindung enthaltenen organischen Stoffes waren keine andern, als die der Bilifellinsäure; weiter unten werden wir ausführlich darüber sprechen. Inzwischen

Digitized by Google

kann jetzt schon zur Bestätigung dienen, daß daraus mit Essigsäure Fellinsäure niedergeschlagen werden kann, und daß das Barytsalz mit essigsaurem Bleioxyd zersetzt und der Niederschlag mit Bleioxyd in Ueberschuß digerirt an Wasser Bilin und zwar in viel größerer Menge abtritt, als dies bei nicht frischer Galle der Fall ist.

Die organische Substanz des Barytsalzes war demnach Bilifellinsäure mit einem größeren Gehalt von Bilin, als in der Substanz der Blei- oder Barytsalze aus nicht frischer Galle gefunden wurde.

Es könnte scheinen, als wäre das Resultat des zuletzt analysirten Stoffes vollkommen dasselbe wie das von Enderlin, Kemp, Demarcay, Theyer und Schlosser. Ich habe jedoch pag. 7 die Gründe angegeben, aus denen hervorgeht, daß wir nicht mit derselben Substanz gearbeitet haben, denn das Trockenen bei 100° allein hat bei den früheren Untersuchungen einen viel geringeren Kohlenstoffgehalt geben müssen. Aus unserem Barytsalz waren freie Fellinsäure und freie Cholinsäure ausgeschlossen, während dieselben in dem Gallstoff der früheren Untersucher enthalten waren; der Gehalt an freier Fellinsäure und freier Cholinsäure, die beide mehr Kohlenstoff enthalten, bewirkte also eine Compensation bei diesen Stoffen für den größeren Wassergehalt.

Der in Barytwasser unlösliche Rückstand (p. 123) wurde mit Alkohol ausgekocht. Etwa vorhandener fellinsaurer Baryt mußte aufgelöst werden. Der Alkohol ließ nach dem Verdampfen einen Stoff zurück, der durch Salzsäure von dem Baryt befreit wurde und sich nun nach dem Auswaschen mit Wasser als ein Gemenge von fetten Säuren und Fellinsäure zeigte; bei der Behandlung mit wenig Aether, um die fetten Säuren aufzulösen, blieb eine reichliche Menge Fellinsäure zurück.

Der in Alkohol ungelöst gebliebene Antheil der Barytver-

Digitized by Google

bindung wurde mit Salzsäure von dem Baryt befreit (und von dem kohlensauren Baryt) und mit Wasser ausgewaschen; es mußte Cholinsäure mit fetten Säuren seyn. Die Quantität hiervon war äußerst gering. Nach der Behandlung mit Aether, um die fetten Säuren zu entfernen, blieb nur eine Spur Cholinsäure übrig.

Das in Alkohol unlösliche Bleisalz α. (pag. 123) wurde in Alkohol vertheilt und durch das Gemenge Schwefelwasserstoff geleitet, das Schwefelblei abfiltrirt und der Alkohol verdampft. Es blieb eine Substanz zurück, die außer fetten Säuren, auch Cholinsäure enthalten mußte. Aether hinterließ in der That, nach der Abscheidung der fetten Säuren, eine weiche, harzartige Substanz, die mit Baryt ein in Alkohol unlösliches Salz bildete.

Indem ich, hinsichtlich der Eigenschaften des Stoffes, den ich Fellin- und Cholinsäure nenne, auf Berzelius verweise (Ann. d. Chem. u. Pharmac. 1842, Juli), ziehe ich aus dieser Untersuchung folgende Schlüsse:

1) daß frische Galle, auf erwähnte Weise behandelt, eine ganz andere Säure in dem auf die vollkommen gleiche Weise bereiteten und bei 130° getrockeneten Barytsalz gegeben hat, als nicht ganz frische Galle.

2) daß der durch neutrales essigsaures Bleioxyd aus frischer Galle erhaltene Niederschlag in Alkohol nicht ganz löslich ist (pag. 123), wie derjenige aus gereinigter Galle (pag. 62), und daß also in ersterem eine Substanz vorkommt, die in Verbindung mit Bleioxyd in Alkohol unlöslich ist. Es ist dies der Stoff, der aus gereinigter Galle von Aether aufgelöst wird.

3) daß aus dem, in Alkohol auflöslichen Bleisalze aus frischer Galle eine organische Substanz erhalten wird, die mit Baryt eine nur zum Theil auflösliche Verbindung eingeht (p. 123), eine Besonderheit, die wiederum bei gereinigter Galle

Digitized by Google

nicht beobachtet wurde (pag. 95), und daß daher auch hier wieder bei der Behandlung mit Aether ein eigenthümlicher Stoff aufgelöst wird, den wir bei, mit Aether nicht behandelter, frischer Galle nicht hervortreten sahen.

Wenn wir Aufschluß über die Natur der Galle erhalten wollen, so verdient die durch Aether aufgelöste Substanz ebensosehr unsere Beachtung, als die in Aether nicht lösliche, wenn auch die Quantität der letzteren viel größer ist. Die in Aether löslichen Substanzen tragen ebenfalls dazu bei, was den Schlüssel zu dem geben kann, was Berzelius über die Galle gelehrt hat; weit entfernt, allein nur Fette zu sein, sind es vielmehr dieselben Zersetzungsproducte, die man aus Galle unter dem Einfluß von Salzsäure erhält, insoweit es die harzartigen Körper betrifft.

Bis jetzt fanden wir also in vollkommen frischer Galle, durch Scheidungsmethoden, die so einfach als möglich waren: freie Cholinsäure, freie Fellinsäure und einen, mit Baryt zu einem auflöslichen Salz verbindungsfähigen Körper, woraus durch Digestion mit Bleioxyd Bilin abgesondert werden kann und den wir sogleich näher als Bilifellinsäure mit Bilin im Medium von Bilin kennen lernen werden.

C. Bleisalz mit basisch essigsaurem Bleioxyd erhalten. (pag. 112.)

Dieses Bleisalz wurde wie das vorhergehende behandelt, ausgewaschen, getrocknet, mit Alkohol ausgezogen und die alkoholische Lösung verdampft. Ein Theil hiervon wurde bei 100° getrocknet und analysirt.

1,109 gab 0,189 Pb O und mit schwefelsaurem Bleioxyd gemengtes 0,070 Blei, oder 0,193 Pb O und S O^3, Pb O oder 17,40 %.

Digitized by Google

1,398 gab mit Salpeter und kohlensaurem Kali verbrannt 0,036 S O^3, Pb O und hierauf mit salpetersaurem Baryt versetzt 0,193 S O^3, Ba O, worin zusammen 0,03033 S, oder 2,63 %.

Dieses Bleisalz war jedoch nicht rein genug, um aus dessen Zusammensetzung viel schließen zu können, aus welchem Grunde aus einem andern Theil der alkoholischen Auflösung desselben ein Barytsalz bereitet wurde. Die alkoholische Lösung wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Schwefelblei abfiltrirt, abgedampft, der Rückstand mit Baryt behandelt, ganz in der bei dem vorhergehenden Barytsalze (pag. 124) erwähnten Weise. Der in Alkohol unlösliche Rückstand des Bleisalzes wurde durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Auch hier wurde aus dem Barytsalze Fellinsäure und aus dem Bleisalze Cholinsäure, obschon in geringerer Menge, als aus den vorhergehenden, erhalten. Bei 130° getrocknet, hatte das Barytsalz folgende Zusammensetzung:

0,895 gab 0,194 S O^3, Ba O oder

Baryt	14,22
Gallstoff	85,78
	100,00.

Dies ist vollkommen dieselbe Zusammensetzung wie für das Barytsalz aus nicht ganz frischer Galle (pag. 96). Allein die organischen Elemente waren beträchtlich verschieden. Die Verbrennung wurde, wie bei allen Barytsalzen, mit chromsaurem Bleioxyd ausgeführt.

I. 0,935, worin 0,802 organische Substanz, gaben 1,872 C O^2 und 0,630 H^2 O.

II. 0,805, worin 0,691 organische Substanz, gaben 1,609 C O^2 und 0551 H^2 O.

Digitized by Google

	I.	II.
C	63,73	63,48
H	8,73	8,86.

Auch diese organische Substanz des Barytsalzes ist sehr verschieden von derjenigen aus nicht ganz frischer Galle, und dieselbe stimmt mit dem Stoff aus dem ersten Bleisalz von frischer Galle (pag. 124) sehr wohl überein.

Wir sehen also in dem Niederschlag mit basisch essigsaurem Bleioxyd erhalten, wieder Fellin-, Cholin- und Bilifellinsäure.

D. Bleisalz mit basisch essigsaurem Bleioxyd erhalten, aus Bilin, das durch Verdampfen metamorphosirt worden. (pag. 112.)

Nach der Abscheidung des Bleisalzes C. und der Entfernung des Bleis aus der Flüssigkeit mit kohlensaurem Ammoniak wurde dieselbe abgedampft und der Rückstand darauf in Wasser gelöst. Basisch essigsaures Bleioxyd, das vorher in Ueberschuß zugesetzt, keinen weiteren Niederschlag gegeben hatte, gab nun einen reichlichen Niederschlag, herrührend von einem, unter dem Abdampfen erzeugten Umsetzungsproducte des Bilins. Dieses Bleisalz wurde ausgewaschen und getrockenet; es war sehr schwer trocken zu erhalten und blieb in der Wärme klebrig. Es wurde mit Alkohol ausgezogen und letzterer dann verdampft. Der Rückstand zog an der Luft Feuchtigkeit an, unterschied sich also wesentlich von den früher beschriebenen Bleisalzen. Er wurde mit H^2S zersetzt und der organische Stoff mit Baryt behandelt. Fellin- oder Cholinsäure wurden hierbei nicht bemerkt, sondern der ganze in dem Bleisalze enthaltene organische Stoff vereinigte sich mit dem Baryt zu einem in kaltem Wasser vollkommen

Digitized by Google

löslichen Salz. Dieſes Barytſalz jedoch, war auch hygroſcopiſch, was bei keinem der vorhergehenden beobachtet wurde. Es war daher weſentlich von allen bis jetzt erwähnten Salzen verſchieden. Bei 130° getrocknet gab 1,192 ... 0,219 $S O^3$, Ba O oder

Baryt	12,09
Gallſtoff	87,81
	100,00.

Dies zeigt einen großen Unterſchied gegen die vorhergehenden.

0,972, worin 0,854 organiſche Subſtanz gab 1,962 $C O^2$ und 0,683 $H^2 O$.

C 62,85
H 8,89,

oder ungefähr dieſelbe Zuſammenſetzung, wie in B und C.

E. Bleiſalz mit baſiſch eſſigſaurem Bleioxyd erhalten, nach wiederholter Metamorphoſe des Bilins. (pag. 113.)

Dieſer Niederſchlag wurde ausgewaſchen, getrocknet, mit Alkohol ausgezogen und die Löſung abgedampft; der in Alkohol unlösliche Antheil wurde mit $H^2 S$ in Alkohol zerſetzt, und der Alkohol verdampft; es war wieder Cholinſäure. Es blieb ein pulverförmiges, grau gefärbtes, in Alkohol beinahe vollkommen lösliches Bleiſalz zurück, das in Alkohol aufgelöſt, durch $H^2 S$ vom Blei befreit wurde, und worauf der von dem Alkohol aufgelöſte Stoff nach dem Abdampfen mit Barytwaſſer behandelt wurde. Hierin wurde er größtentheils aufgelöſt; es wurde $C O^2$ durchgeleitet, erwärmt und filtrirt.

Dieſes Barytſalz war in jeder Hinſicht dem vorigen gleich.

Digitized by Google

Bisher lernen wir also aus dieser Untersuchung, daß in frischer Galle Bilifellinsäure, gemengt mit freier Fellin- und freier Cholinsäure vorkommt, und zwar die vorletzte in ziemlich bedeutender Menge; sie mußten in der wässerigen Auflösung der Galle zu einer Bilifellinsäure mit einem geringeren Gehalt von Bilin vereinigt gewesen sein, als in dem in Wasser löslichen bilifellinsauren Baryt angetroffen wird. Auch dieses hat Berzelius in seiner Untersuchung klar auseinandergesetzt.

Ferner verdient Beachtung, daß in der Galle freies Bilin und freie Fellin- und Cholinsäure vorkommen, sowohl in frischer, als in nicht frischer und daß in beiden außerdem ein großer Theil Bilifellin- und Bilicholinsäure verbunden ist: Thatsachen, die nicht erklärt, jedoch ebenfalls von Berzelius angegeben worden sind.

Keinesfalls ist deßhalb der mit essigsaurem Bleioxyd aus frischer Galle erhaltene Niederschlag etwas anderes als ein Gemenge von bilifellin-, fellin- und cholinsaurem Bleioxyd, mit fettsauren Bleisalzen.

Indem wir uns die Besprechung des, durch Bleisalze nicht präcipitirbaren und nach dem Abdampfen der Flüssigkeit (p. 113) noch zurückbleibenden Theils der frischen Galle bis weiter unten vorbehalten, wollen wir die Zusammensetzung anderer frischer Gallen, die auf ähnliche Weise untersucht wurden, mittheilen. Die Verschiedenheit des Gemenges, das wir bis jetzt untersucht haben, wird hieraus auf's deutlichste hervorgehen, sogleich werden wir nähere Rechenschaft über die Metamorphose des Bilins ablegen, das der Hauptpunkt in der Lehre von der Galle ist.

Drei frische Gallen wurden unmittelbar aus der Kuh noch warm in Alkohol entleert, filtrirt, mit essigsaurem Bleioxyd in Alkohol gelöst, versetzt, der Alkohol abdestillirt, mit Wasser

Digitized by Google

und neutralem essigsaurem Bleioxyd in Wasser gelöst, vermischt und filtrirt. Zu der vom Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit wurde basisch essigsaures Bleioxyd gesetzt und der pflasterartige Niederschlag lange mit Wasser ausgeknetet. Darauf wurde er in Alkohol vertheilt und in die Flüssigkeit H^2S geleitet, das PbS abfiltrirt und die Flüssigkeit auf einem Wasserbade abgedampft. Nachdem sie bis zur Syrupsconsistenz abgedampft war, wurde Wasser zugesetzt, wodurch sie milchicht wurde; das Präcipitat sammelte sich allmählig zu einer zähen, beim Vertheilen glänzenden Substanz, die mit Wasser, worin sie unlöslich war, ausgewaschen wurde. Die Flüssigkeit M, woraus die harzartige Substanz sich abgesetzt hatte, wurde nach einigen Tagen vollkommen hell.

Durch dieses einfache Mittel wird wiederum die Zusammengesetztheit der sogenannten Choleinsäure bewiesen. Die harzartige Substanz betrug vielleicht ¼, bei einer andern Bereitung mit andern Gallen ungefähr ⅛ von dem, in Wasser gelösten Antheil, der, nachdem die harzartige Substanz vollkommen abgesetzt hatte, eine helle Auflösung gab. Wurde das Bleisalz mit Alkohol ausgezogen und derselbe abgedampft, so erhielt ich ein Gemenge. Die Galle war so frisch als das nur möglich ist und keine andere Procedur damit vorgenommen, wodurch allenfalls eine Veränderung hätte bewirkt werden können, als die, daß die alkoholische Lösung des organischen Stoffes einmal vorsichtig abgedampft worden war.

Die harzartige Substanz mußte nach Berzelius sein: Bilifellinsäure und Bilicholinsäure mit einem Minimum Bilin; was aufgelöst blieb, Bilifellinsäure mit einem Maximum Bilin.

Die Flüssigkeit CM, aus der die harzartige Substanz abgesetzt wurde, worauf sie hell geworden, wurde in zwei Theile getheilt. Zu einem Theil wurde Bleioxyd gesetzt und die Lösung damit auf einem Wasserbade digerirt, zur Trockene ab-

Digitized by Google

gedampft und mit Wasser auf's Neue digerirt; dasselbe wurde öfters wiederholt, so lange bis das davon abgegossene Wasser nichts mehr aufgelöst enthielt. In diesem Wasser wurde ein wenig Blei aufgelöst. Es wurde H^2S durchgeleitet, filtrirt und abgedampft, wobei ein syrupartiger, bittersüß schmeckender Stoff zurückblieb, der alle Eigenschaften des Berzelius'schen Bilins hatte.

Der pflasterartige, Bleioxyd im Ueberschuß enthaltende, in Wasser unlösliche, Rückstand wurde mit Alkohol ausgekocht und dasselbe verdampft. Die Flüssigkeit wurde hierbei trübe, wieder in Alkohol gelöst, H^2S durchgeleitet, filtrirt und abgedampft. Ich nenne es Gallstoff aus dem Bleisalz.

Der zweite Theil der Flüssigkeit CM wurde mit Barytwasser im Ueberschuß vermischt, CO^2 durchgeleitet, erwärmt, filtrirt und abgedampft. Ich nenne es Barytsalz aus frischer Galle.

Die harzartige Substanz endlich wurde mit Aether ausgezogen, worin sie theilweise gelöst wurde.

Wir haben also durch diese Scheidung, wodurch die Substanzen so geringe Veränderungen als möglich erlitten haben können:

Harzartige Substanz, durch Aether in zwei Körper trennbar.

Gallstoff aus dem Bleisalz, der stark sauer reagirte, in absolutem Alkohol vollkommen löslich war, in Wasser milchweiß und in Barytwasser beinahe vollkommen aufgelöst wurde.

Bilin, oder der beim Auskochen der Bleiverbindung des vorhergehenden Stoffes mit Wasser erhaltene Stoff. Das Barytsalz enthielt die beiden letzten Stoffe zusammen verbunden.

Der Niederschlag mit basisch essigsaurem Bleioxyd, aus frischer Galle erhalten (nachdem alles, was durch neutrales

Digitized by Google

essigsaures Bleioxyd in Alkohol und in Wasser gelöst, gefällt werden kann, entfernt worden war) enthält daher: das harzartige Gemenge, die mit Bleioxyd verbindungsfähige Säure, und einen organischen Stoff, der sich nicht mit Bleioxyd verbindet, nämlich Bilin. Hiemit ist schon wieder die sehr zusammengesetzte Natur der sogenannten Choleinsäure nachgewiesen. Noch eine kurze Bemerkung über das mit Bleioxyd abgeschiedene Bilin (pag. 132).

Es ist ein lichtbrauner, extractartiger, halbkrystallinischer Stoff, von bittersüßem Geschmack, leicht löslich in Wasser. Durch Alkohol wird er sehr stark getrübt: eine Eigenschaft, die — weil Bilin in Alkohol leicht aufgelöst wird — Beachtung verdiente. Der durch Alkohol bewirkte Niederschlag wurde abfiltrirt und in warmem Wasser gelöst, es krystallisirten aus dieser Lösung nach Zusatz von etwas heißem Alkohol beim Erkalten schöne prismatische Krystalle; sie waren nichts anderes als Taurin, das in größerer Menge darin enthalten war. Dieses Taurin war ein Zersetzungsproduct des Bilins, das unter dem Einfluß des überschüssigen Bleioxyds gebildet worden. Ich sage: dieses Taurin war ein Zersetzungsproduct des Bilins, das unter dem Einfluß von überschüssigem Bleioxyd entstand. Taurin ist in Wasser löslich und wird von basisch essigsaurem Bleioxyd nicht gefällt. Inzwischen war das hier zum Vorschein getretene Taurin aus dem organischen Stoffe entstanden, der durch basisch essigsaures Bleioxyd niedergeschlagen worden war und wovon ein Theil bei der Digestion mit Wasser und Bleioxyd im Ueberschuß Bilin und Taurin geliefert hatte.

Es kann kaum ein treffenderer Beweis von der Richtigkeit der Ansicht, die Berzelius über die Galle aufgestellt hat, geliefert werden: das Taurin entstand hier aus der sogenannten Choleinsäure und hinterließ mit Bleioxyd einen Körper, den wir als Bilifellinsäure im Minimum kennen lernen werden.

Digitized by Google

Ursprünglich war es Bilifellinsäure im Maximum gewesen und das Bilin, das zum Theil die Fellinsäure verlassen hatte, war theilweise unverändert geblieben, theilweise zur Bildung des Taurins beigetragen.

Die alkoholische Auflösung, woraus das Taurin abgesondert worden, wurde, nachdem sie abgedampft war, syrupartig; die wässerige Lösung reagirte neutral und gab mit basisch essigsaurem Bleioxyd einen schwachen Niederschlag, wurde aber durchaus nicht vollständig präcipitirt. Mit Salzsäure oder Schwefelsäure gekocht, gab sie ein harzartiges Gemenge von Fellinsäure, Cholinsäure oder Dyslysin, je nachdem die Einwirkung kürzer oder länger fortdauerte. Im Uebrigen habe ich alle die Eigenschaften gefunden, die Berzelius Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 43, S. 36 davon angiebt, wohin ich, um Wiederholungen zu vermeiden, verweise. Die Eigenschaft, daß es neutral reagirt, verhindert, daß es mit der sogenannten Choleinsäure nicht verwechselt werde, seine Gegenwart in dem mit basisch essigsaurem Bleioxyd in frischer Galle bewirkten Niederschlag, und die Schwierigkeit, es durch Digestion mit überschüssigem Bleioxyd und Wasser daraus zu entfernen, lehrt, daß es beigemengt der sogenannten Choleinsäure sey. Endlich lehrt uns dessen Eigenschaft, von Säuren in einen harzartigen Körper verwandelt zu werden, dasselbe als den Mutterstoff der harzartigen Körper kennen, die wir sogleich genauer abhandeln werden. Diese harzartigen Stoffe (Fellinsäure, Cholinsäure oder Dyslysin) sind nicht darin enthalten, sondern sie sind Zersetzungsproducte desselben, denn das Bilin, von welchem ich spreche, wird von verdünnter Salzsäure nicht gefällt, sondern bleibt vollkommen ungetrübt. Wird es jedoch einige Augenblicke damit gekocht, so fängt die Flüssigkeit an trübe zu werden und es bildet sich dann bald ein harzartiger Niederschlag. Gegen verdünnte Schwefelsäure verhält sich es ebenso.

Digitized by Google

Die harzartigen Substanzen (Fellin-, Cholinsäure oder Dyslysin) sind also Producte des zersetzten Bilins; das Bilin selbst in dem Bleisalz, mit basisch essigsaurem Bleioxyd aus frischer Galle niedergeschlagen, ist der ursprüngliche Gallstoff, wovon ein Theil noch nicht metamorphosirt war, ein anderer in die genannten harzartigen Stoffe verwandelt worden.

Die Quantität des aus dem Bleisalze mit basisch essigsaurem Bleioxyd und frischer Galle erhaltenen Bilins betrug ungefähr $1/10$ von dem organischen Stoffe, der mit Bleioxyd verbunden gewesen war.

Gallstoff aus dem Bleisalze. (pag. 133.)

Der mit basisch essigsaurem Bleioxyd und frischer Galle erhaltene Niederschlag wurde mit Wasser ausgeknetet, und in Alkohol gelöst, dann H^2S durchgeleitet, die Flüssigkeit abgedampft, mit Wasser vermischt, wodurch die genannten harzartigen Substanzen abgeschieden wurden. Die eine Hälfte der wässerigen Lösung wurde mit Bleioxyd in Ueberschuß und oftmals erneuertem vielem Wasser auf einem Wasserbade ausgezogen. Was hierbei unaufgelöst blieb, wurde mit Alkohol ausgekocht, H^2S durchgeleitet, filtrirt und der Alkohol verdampft. Es blieb eine fast farblose, durchscheinende Substanz zurück, die, wie wir schon pag. 132 erwähnt haben, stark sauer reagirte und in Wasser milchweiß wurde. Die ganze Masse wurde mit Barytwasser in Ueberschuß vermengt, worin sie bis auf eine unbedeutende Menge aufgelöst wurde, sie konnte daher nur sehr wenig Fellin- und Cholinsäure oder Dyslysin enthalten, da die Barytverbindungen dieser beiden Säuren und das Dyslysin im Wasser unauflöslich sind. Es wurde in die Baryt in Ueberschuß enthaltende Auflösung Kohlensäure geleitet, wodurch

Digitized by Google

ein gallertiger Niederſchlag entſtand (mit kohlenſaurem Baryt). Bei weiter fortgeſetztem Durchſtrömen der Kohlenſäure verſchwand die gallertige Beſchaffenheit und der Niederſchlag wurde, nach Zuſatz von mehr Waſſer, körnig. Die mit Kohlenſäure geſättigte Flüſſigkeit reagirte ſchwach ſauer (durch dieſe Kohlenſäure), denn ein rothes Reagenspapier wurde an der Luft blau. Es mußte deßhalb doppelt kohlenſaures Ammoniak darin enthalten ſein, das an der Luft zerſetzt wurde. Ein mit Salzſäure befeuchteter Glasſtab ließ auch, über die Flüſſigkeit gehalten, Ammoniak erkennen.

Unter dem Einfluß von überſchüſſigem Bleioxyd wurde deßhalb der Gallenſtoff — der mit baſiſch eſſigſaurem Bleioxyd verbunden geweſen war — auch in Ammoniak zerſetzt, das heißt: Bilin hat dieſe Zerſetzung erlitten. Die Subſtanz, die mit Barytwaſſer behandelt worden, war daher ein Ammoniakſalz, oder enthielt ein ſolches in kleinerem oder größerem Verhältniſſe.

Die Auflöſung der Barytverbindung wurde von dem Ungelöſten abfiltrirt, der Rückſtand mit Waſſer ausgewaſchen und in gewöhnlicher Temperatur mit Salzſäure zerſetzt. Nach der Abſcheidung des kohlenſauren Baryts blieb ein wenig eines harzartigen Körpers zurück, der alle Eigenſchaften der Fellinſäure hatte.

Es war alſo in die wäſſerige Auflöſung ſehr wenig von dem harzartigen Gemenge, das aus der wäſſerigen Löſung abgeſetzt wurde, übergegangen. (pag. 131.)

Die Barytauflöſung wurde zur Trockene verdampft, mit kaltem Alkohol — worin alles aufgelöſt wurde, ein wenig kohlenſaurer Baryt abgerechnet — ausgezogen und analyſirt, nachdem ſie bei 140° gut getrocknet worden war. Es war darin Schwefel enthalten.

Digitized by Google

1,086 gaben 0,187 SO^3 Ba O, worin 0,123 Ba O, oder 11,33 %.

0,652, worin 0,579 organiſche Subſtanz, gaben 1,396 CO^2 und 0,486 H^2O.

1,420, worin 1,093 organiſche Subſtanz, gaben

125 CC Stickſtoff vor dem Verſuche bei 21° C und 765,5 mm.
155 „ „ „ nach „ „ „ 21° C „ 768,6 „

C 65,84
H 9,31
N 3,26
OS 21,59.

Dieſe Ergebniſſe ſtimmen ſo ſehr überein mit denjenigen der Säure aus nicht ganz friſcher Galle (pag. 96), daß ich nicht zögere, dieſelbe für identiſch zu halten. Fellinſäure und Cholinſäure konnten alsdann auch hier in dem Barytſalze nicht vorhanden ſein. Die Eigenſchaften waren dieſelben, wie die der Säure des Barytſalzes aus nicht ganz friſcher Galle; nur die Quantität Baryt in dem neutralen Salz iſt verſchieden; das Aequivalentgewicht der Säure aus 11,33 % Ba abgeleitet iſt ja 7490. Ich halte dieſe Säure alſo für eine Bilifellinſäure, in der weniger Bilin vorkommt, als in der auf pag. 128 erwähnten.

Aus friſcher Galle entwickelt ſich alſo bei der Digeſtion mit Bleioxyd und Waſſer dieſelbe Säure, die daraus entſteht, wenn man Galle einige Tage ſich ſelbſt überläßt. Die Bildung dieſer Säure unter dem Einfluß von Wärme und Bleioxyd findet gleichzeitig ſtatt mit der Abſcheidung von Bilin, Taurin und Ammoniak; andere Producte waren nicht zu entdecken.

Digitized by Google

Barytsalz. (pag. 133.)

Zu der zweiten Hälfte der in Wasser löslichen Bestandtheile der frischen Galle (mit basisch essigsaurem Bleioxyd gefällt), nach Abscheidung der harzartigen Substanzen (p. 131 u. 133) wurde Barytwasser im Ueberschuß gesetzt, CO^2 durchgeleitet, filtrirt und das Ungelöste ausgewaschen. Nach Entfernung des kohlensauern Baryts durch Salzsäure blieb eine geringe Menge eines harzartigen Körpers übrig, der sich wiederum als Fellinsäure auswies. Das in Wasser Aufgelöste wurde erwärmt, der kohlensaure Baryt abfiltrirt und der Rückstand zur Trockene verdampft und analysirt.

Nach langem Trocknen bei 130° wurde das Barytsalz trocken erhalten. Es enthielt Schwefel.

1,238 gaben, nach der Verbrennung mit Schwefelsäure, 0,251 SO^3, Ba O, also 13,33 Ba O %; Atomgewicht des organischen Stoffes = 6216.

1,525 gab 0,457 SO^3, Ba O nach der Verbrennung mit Salpeter und kohlensaurem Natron und Zusatz von Chlorbarium. Demnach 0,06266 S, und also 4,74 % S.

0,758, worin 0,657 organische Substanz, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gab 1,401 CO^2 und 0,531 H^2O.

C	58,23
H	8,80
N, O	28,43
S	474
	100,00.

Dieser organische Körper ist es, der mit sogleich zu erwähnenden Substanzen in den auf pag. 128 aufgeführten Ba-

Digitized by Google

rytsalzen, die 63,5 % C gegeben haben, gefunden wird und welches Gemenge in der sogenannten Choleinsäure aus frischer Galle vorkommt.

War nun die organische Substanz in diesem Barytsalze rein? Es wurde mit absolutem kaltem Alkohol behandelt, worin es größtentheils aufgelöst wurde; das Ungelöste enthielt Taurin; unter dem Abdampfen der Barytverbindung war daher wieder Bilin zersetzt worden.

Obschon hieraus deutlich hervorgegangen war, daß es unmöglich sey, reine Bilifellinsäure mit einem Maximum von Bilin zu erhalten, so wurde — um annähernd ihre Zusammensetzung zu bestimmen — die Untersuchung der Barytverbindung fortgesetzt. Freies Taurin konnte darin entweder nicht, oder nur in kleinen Spuren vorkommen, weil das letzterwähnte Barytsalz nochmals mit absolutem Alkohol behandelt worden war.

Die alkoholische Auflösung wurde verdampft und der Rückstand, nach langem Trocknen bei 130°, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt. Auch dies enthielt viel Schwefel.

1,109 gab mit Schwefelsäure zersetzt und verbrannt 0,232 $S O^3$, Ba O oder 14,63 % Ba O.

2,019, worin 1,724 organische Substanz, mit Salpeter und kohlensaurem Kali verbrannt und in salpetersäurehaltigem Wasser aufgelöst, gab 0,466 $S O^3$, Ba O, was 3,73 % S vorstellt.

0,840, worin 0,717 organische Substanz, gab 1,542 $C O^2$ und 0,565 $H^2 O$.

1,348, worin 1,151 organische Substanz, gab:

118 CC Stickstoff vor dem Versuch bei 21° C und 786,6 mm.
157 „ „ nach „ „ „ 20° „ „ 769,4 „

Das gibt C = 75,12.

Digitized by Google

	gefunden
C	58,72
H	8,76
N	4,09
O	24,70
S	3,73.

Durch das zuletzt erhaltene Resultat wird angegeben, daß das was frische Galle, nach dem Absatze einer reichlichen Menge Fellin- und Cholinsäure, nach der Abscheidung des Farbstoffes und Fetten, als Hauptbestandtheile enthält, und was mit Körpern wie die Fellin- und Cholinsäure gemengt, früheren Untersuchern C 63 und 64 geliefert hat. Es enthält den Mutterstoff vieler anderer Producte der Galle und mag den Namen Bilifellinsäure im Maximum tragen. Die Untersuchung dieses Stoffes wird sogleich näher ausgeführt werden.

Durch die folgende Angabe wird das gefundene Ergebniß so genau wie möglich bezeichnet:

	At.		berechnet
C	79	5934,48	59,36
H	146	911,04	9,11
N	4	350,00	3,51
O	24	2400,00	24,00
S	2	401,50	4,00
		9997,02	100,00.

Der diesem Körper gegebene Ausdruck bezeichnet Bilifellinsäure mit Bilin im Maximum. Diese ist zusammengesetzt aus den Elementen von

$$3 \times (C^{50} H^{90} O^{10} + 2 H^2 O),$$

Taurin und Ammoniak

$$
\begin{aligned}
3 \times C^{50} H^{84} O^{12} &= C^{150} H^{252} \quad O^{36} \\
2 \text{ Aeq. Taurin} &= C^{8} H^{28} N^{4} O^{12} S^{4} \\
2 \text{ „ Ammoniak} &= H^{12} N^{4} \\
2 \; & \overline{C^{158} H^{292} N^{8} O^{48} S^{4}} \\
& \overline{C^{79} H^{146} N^{4} O^{24} S^{2}}.
\end{aligned}
$$

Dies iſt jedoch nicht mehr als ein Beiſpiel; allein welchen Werth dieſer Ausdruck auch haben mag: durch Salzſäure wird aus dem in Rede ſtehenden Stoffe nichts anderes hervorgebracht als Fellinſäure $C^{50} H^{80} O^{10}$, Taurin $C^{4} H^{14} N^{2} O^{6} S^{2}$ und Ammoniak $N^{2} H^{6}$.

Wüßten wir nun, wieviel Fellinſäure darin vorkäme, ſo könnten wir uns eine richtige Vorſtellung von der Zuſammenſetzung des Bilins machen; aber es iſt nicht möglich, zu einer genauen Kenntniß der Menge Fellinſäure zu gelangen, um ſo mehr, da unter dem Trockenen des bilifellinſauren Baryts die Quantität vermehrt und die des Bilins verringert wird.

Eben ſo ſchwierig iſt es zu beſtimmen, wie viele der Ammoniakbeſtandtheile dem Bilin, wie viele dem gebildeten Ammoniak zukommen, die als Ammoniak einen Theil der Säure ſättigen. Indeſſen iſt es gewiß, daß wir es, da Bilin nicht getrocknet werden kann ohne zerſetzt zu werden und Fellinſäure zu bilden, und neutrales fellinſaures Ammoniak einen Theil Ammoniak während des Trockenens fahren läßt, mit einem Doppelſalze aus bilifellinſaurem Baryt und Ammoniak zu thun haben.

Der Vermehrung der Fellinſäure unter Verluſt von Bilin iſt es zuzuſchreiben, daß ein vor dem Trockenen lösliches Bilifellinat, nach dem Trockenen in Waſſer nicht mehr ganz auflöslich iſt.

Es iſt alſo überflüſſig, daß wir nach einer Uebereinſtimmung zwiſchen der gefundenen Quantität Ba O 14,63, die in 100 Theilen nach der organiſchen Verbindung vorkommt,

Digitized by Google

und derjenigen, die nach der berechneten Zusammensetzung der Bilifellinsäure darin vorkommen muß, suchen.

Es verdient indessen Beachtung, daß die Bilifellinsäure im Minimum (pag. 94) in der Barytverbindung in 100 Theilen 14,22 Ba O gab; daß freie Fellinsäure enthaltende Bilifellinsäure dasselbe lieferte, nämlich 14,22 % Ba O (pag. 128), und daß wir hier wieder 14,63 finden, oder ungefähr dieselbe Menge. — Inzwischen wurden auch andere Quantitäten gefunden und — ich will deßhalb aus diesen Resultaten keinen weiteren Schluß ziehen, als den, daß wir in den beiden, am weitesten von einander abweichenden, untersuchten Bilifellinsäuren, der Bilifellinsäure im Maximum und Minimum, also in den Verbindungen, die bei nicht ganz frischer Galle pag. 95 und bei frischer Galle pag. 142 erwähnt sind, wirklich gut formulirte chemische Verbindungen von Fellinsäure und Bilin hatten, zwischen denen noch viele andere existiren können, wie wir dies schon auf pag. 130 gezeigt haben.

Die Zusammensetzung der Bilifellinsäure im Minimum (pag. 94) hat nur $C^{50} H^{78} O^9$ gegeben für die Elemente der stickstofffreien, darin gedachten Säure; Bilifellinsäure im Maximum ist $C^{50} H^{84} O^{12}$, wodurch sie also durch $3 H^2 O$ von der vorhergehenden verschieden ist. Dieses macht es noch viel unmöglicher, hieraus die Zusammensetzung des Bilins abzuleiten.

Aber ich glaube doch, daß daraus geschlossen werden kann, daß die C H O des Bilins, die bei dessen Zersetzung Fellinsäure geben, weniger H^2O enthalten müssen, als in $C^{50} H^{78} O^9$ vorkommt, daß also bei der Zersetzung des Bilins in Ammoniak, Taurin und Fellinsäure, Wasser gebunden wird. In der Bilifellinsäure im Maximum war wahrscheinlich gebildetes Wasser, das durch den Baryt nicht ausgetrieben werden konnte, oder das eine höhere Temperatur zur Austreibung verlangte, als die war, bei der wir unsere Substanzen getrocknet haben.

Digitized by Google

Harzartige Substanzen. (pag. 133.)

Aus der wässerigen Auflösung der mit basisch essigsaurem Bleioxyd aus frischer Galle niedergeschlagenen Substanzen, wurde eine harzartige und glänzende Substanz abgesetzt, die, zumal in dünnen Fäden, schön seidenglänzend war. Sie war, was Berzelius Bilifellinsäure mit einem Minimum von Bilin nennt und betrug ungefähr ¼, bei anderen Gallen ⅛ von dem Ganzen der organischen Substanzen, die mit Bleioxyd in dem mit basisch essigsaurem Bleioxyd erhaltenen Niederschlag verbunden gewesen waren. Um diese zu trennen, wurde sie, nachdem sie mit kaltem Wasser gut ausgewaschen war, in gewöhnlicher Temperatur mit Aether behandelt. Es blieb ein Theil unaufgelöst, der sich in dem nicht wässerigen Aether in Form eines Syrups auf dem Boden ansammelte und alle Eigenschaften des Bilins zeigte, nachdem es einigemal mit Aether ausgewaschen worden war; es wurde in Wasser und Alkohol aufgelöst, aus der wässerigen Lösung von basisch essigsaurem Bleioxyd nicht gefällt und von Salzsäure und Wärme in Dyslisin, Taurin und Salmiak verwandelt.

Dieses Bilin war indessen gefärbt; es war dunkelbraun, und obschon die Farbe bei der Behandlung mit Salzsäure verschwand, so mußte doch eine Beimengung in demselben enthalten sein; dies erinnert an denjenigen der bekannten Gallenbestandtheile, den Berzelius Bilifulvin genannt hat.

Die ätherische Auflösung der harzartigen Substanzen wurde abgedampft und hinterließ gleichfalls ein braunes Gemenge, das auf folgende Art weiter geschieden wurde.

Es wurde in Alkohol aufgelöst, die Auflösung mit Barytwasser vermischt und dann zur Trockene abgedampft, der Rückstand wurde mit Alkohol ausgekocht und der Alkohol nach dem Erkalten filtrirt und abgedampft; der Rückstand mußte fellin-

Digitized by Google

fauren Baryt enthalten, der in Alkohol auflöslich ist. Das Ungelöste wurde mit verdünnter Salzsäure (unter Zersetzung des gebildeten kohlensauren Baryts) und darauf mit warmem Wasser ausgezogen. Es sammelte sich eine geschmolzene braune Masse, die theils in Alkohol aufgelöst wurde, theils ungelöst zurückblieb. — Das Ungelöste wurde nicht von Aether aufgelöst und war demnach kein Dyslysin; zwar waren es nur Spuren eines dunkel gefärbten pulverförmigen Stoffes; allein was dieselben waren, habe ich nicht untersuchen können; wahrscheinlich war es Bilifulvin; das Aufgelöste zeigte sich durchaus als Cholinsäure; die erhaltene Menge aber beider Substanzen war nur hinreichend, um deren Eigenschaften zu prüfen.

Es kommt daher in dem harzartigen Absatz aus frischer Galle, der auf die genannte Weise und zwar in der Art erhalten wurde, daß keine kräftig einwirkenden Agentien und eigentlich nichts anderes als einfaches Abdampfen auf einem Wasserbade angewendet wurden, vor: Bilin, eine Spur eines dunkel gefärbten, in Wasser, Alkohol und Aether unauflöslichen Körpers, Cholinsäure und Fellinsäure, welche beide letzteren Säuren wesentliche Bestandtheile der frischen Galle ausmachen. Sollen sie Zersetzungsproducte in dem gewöhnlich angenommenen Sinn heißen, so ist zur Trockene abgedampfte Galle in jedem Falle ein Gemenge mehrerer Substanzen.

Der fellinsaure Baryt, der auf die erwähnte Methode bereitet worden, wurde in hinreichender Menge erhalten, damit eine Elementaranalyse ausführen zu können. Um jedoch etwa darin vorhandene Spuren von bilifellinsaurem Baryt zu entfernen, wurde dieses Barytsalz zuvor mit Wasser ausgekocht, wobei ungefähr $1/16$ von dem Ganzen aufgelöst wurde; dies war wirklich bilifellinsaurer Baryt. Das Ungelöste, was nun fellinsaurer Baryt sein mußte, wurde bei 130° getrocknet

Digitized by Google

und analysirt. Es schmolz bei 130°; es war bilifellinsaurer Baryt, aber verunreinigt von cholinsaurem Baryt.

0,741 gab 0,071 SO^3, Ba O, worin 0,0466 Ba O.
1,019 gab 0,097 SO^3, Ba O, worin 0,0637 Ba O.

Ba O	6,29	6,25
Fellinsäure und Cholinsäure	93,71	93,75
	100,00	100,00.

0,544, worin 0,510 organische Substanzen, gaben 1,360 CO^2 und 0,468 H^2O.

	gefunden	At.	berechnet
C	72,81	100	72,24
H	10,20	158	9,48
O	16,99	19	18,28
	100,00		100,00.

Die Zusammensetzung dieses Körpers =

$$C^{50} H^{72} O^6 + 3\frac{1}{2} H^2O$$

stimmt vollkommen mit demjenigen überein, der mit Salzsäure aus der Galle erhalten wurde (pag. 29). Inzwischen stimmte die Quantität Baryt nicht mit derjenigen des reinen fellinsauren Baryts; die Zusammensetzung des organischen Körpers wies ebenfalls auf ein Gemenge von Fellin- und Cholinsäure:

$$C^{50} H^{80} O^{10} + C^{50} H^{76} O^8 + H^2O + BaO.$$

Um hieraus neutralen und so gut als möglich reinen fellinsauren Baryt zu bereiten, wurde das Salz mit Aether ausgezogen, worin eine reichliche Menge Fellinsäure gelöst wurde. Nachdem es hinreichend ausgezogen worden, wurde der Rückstand in Alkohol gelöst und vorsichtig abgedampft; es blieb ein weißes Pulver unlöslich zurück, das sich als cholinsaurer Baryt auswies. In den Aether war freie Fellinsäure übergegangen;

Digitized by Google

der Alkohol konnte nicht einen Theil cholinsauren Baryts auflösen; wir hatten also wirklich in dem analysirten Salz ein Gemenge von Fellin- und Cholinsäure.

Der in dem Alkohol gelöste Stoff bei 130° getrocknet, gab:

0,769 gab 0,154 SO^3, BaO, oder 0,101 BaO

BaO	13,14
Fellin- und Cholinsäure	86,86
	100,00.

0,500, worin 0,434 organische Substanz, gaben 1,159 CO^2 und 0,396 H^2O

C 72,41
H 10,07
O 17,52.

Wir hatten deßhalb, statt eines sauren Salzes, jetzt hier ein beinahe neutrales Salz, aber wiederum dasselbe Gemenge von fellin- und cholinsaurem Baryt.

Die Anwesenheit des cholinsauren Baryts ergab sich beim Zusatz einer alkoholischen Auflösung von essigsaurem Bleioxyd. Hierdurch entstand nach einiger Zeit ein Niederschlag. Cholinsaures Bleioxyd ist in Alkohol unauflösbar; fellinsaures Bleioxyd darin löslich. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, darauf zu der alkoholischen Flüssigkeit Wasser gesetzt, das hierdurch niedergeschlagene fellinsaure Bleioxyd auf einem Filtrum gesammelt, gut ausgewaschen, bei 130° getrocknet und verbrannt.

0,264 gab 0,039 PbO, oder 14,77 %, was sehr nahe mit einer Verbindung von ⅔ anhydrischer und ⅓ hydratischer Fellinsäure übereinstimmt.

0,399, worin 0,340 organische Substanz, gaben 0,894 CO^2 und 0,300 H^2O.

Digitized by Google

C 71,80
H 9,80
O 18,40.

Wenngleich nun dieses Salz nicht neutrales fellinsaures Bleioxyd gewesen, noch ein Bilifellinat, so stimmten doch die Ergebnisse der Analyse vollständig mit denjenigen (pag. 34), die aus Fellinsäure mit Salzsäure bereitet, erhalten wurden und es ist die Identität beider hiermit bewiesen. Ich kann nicht bestimmt versichern, ob dieses Salz ganz frei von Cholinsäure war, denn fellinsaures Bleioxyd hält auch cholinsaures Bleioxyd hartnäckig zurück.

Durch basisch essigsaures Bleioxyd und Ammoniak gefälltes Salz aus frischer Galle.

Nachdem basisch essigsaures Bleioxyd in der Galle keinen Niederschlag mehr bewirkte (pag. 132), wurde Ammoniak tropfenweis zugesetzt, wodurch eine neue Menge eines pflasterähnlichen Bleisalzes niedergeschlagen wurde. Dieses wurde unter Wasser ausgeknetet, mit Alkohol ausgekocht, die alkoholische Auflösung mit H^2S zersetzt. Nachdem der Alkohol verdampft war, löste Wasser den Rückstand ebensowenig auf, als den durch basisch essigsaures Bleioxyd auf dieselbe Weise erhaltenen. Die Flüssigkeit war milchicht, wurde nach einiger Zeit helle, und ließ einen, in jeder Hinsicht dem auf pag. 145 erwähnten gleichen, Bodensatz fallen; daher Fellinsäure mit Bilin im Minimum.

Die in Wasser gelöst gebliebenen Substanzen wurden mit überflüssigem Bleioxyd und Wasser auf einem Wasserbade wiederholt ausgezogen. Das Wasser wurde mit H^2S gesättigt, filtrirt und abgedampft. Es blieb ein Stoff zurück, der von

Digitized by Google

Alkohol trübe wurde; das Unaufgelöste war Taurin; das Gelöste Bilin; es war durchaus mit dem vorhergehenden identisch.

Der überschüssiges Bleioxyd enthaltende Rückstand wurde mit Alkohol ausgekocht, durch die Lösung H^2S geleitet und abgedampft. Auch hier blieb derselbe Stoff zurück, wie bei dem mit basisch essigsaurem Bleioxyd erhaltenen Niederschlag (pag. 132).

Die Quantität der durch basisch essigsaures Bleioxyd und Ammoniak niedergeschlagenen organischen Stoffe zusammen, betrug ungefähr $\frac{1}{6}$ von demjenigen, was basisch essigsaures Bleioxyd geliefert hatte.

Die aus frischer Galle erhaltene Bilifellinsäure, also die Substanz, von der auf pag. 140 gesprochen, hat folgende Eigenschaften. Sie ist in Wasser und Alkohol vollkommen, in Aether sehr schwer löslich; was hier ungelöst bleibt, enthält weniger Fellinsäure, mehr Bilin; sie reagirt sauer, schmeckt bittersüß. Zur Trockene verdampft, hinterläßt sie eine durchscheinende, rißige Masse und ist alsdann, besonders wenn das Trocknen eine Zeit lang fortgedauert hat, nicht mehr vollständig in Wasser löslich, sondern macht dasselbe trüb und zwar um so mehr, je länger das Trocknen fortgedauert hat. Daher kommt es, daß sehr verschiedene Eigenschaften von der Fellinsäure angegeben werden; ich habe dies pag. 130—131 genauer erklärt.

Concentrirte Schwefelsäure schlägt die Bilifellinsäure aus frischer Galle nieder; durch großen Wasserzusatz wird der Niederschlag ganz oder doch größtentheils wieder aufgelöst, je nachdem wenig oder viel Fellinsäure darin enthalten ist.

In Kali, Natron, Ammoniak ist sie leicht und vollständig auflösbar; ebenso in kohlensauren Alkalien. Säuren fällen aus diesen Lösungen etwas, wenn dieselben concentrirt sind, oder die Bilifellinsäure viel Fellinsäure enthält, selbst verdünnte Essigsäure bewirkt dies alsdann; dies hat gleichfalls Veran-

Digitized by Google

lassung zu widersprechenden Auffassungen gegeben. Der Niederschlag ist flockig, wenn überschüssige Fellinsäure zugegen, und backt zusammen, wenn mehr Bilin vorhanden, wird alsdann seidenglänzend und läßt sich in glänzende Fäden ausziehen.

Mit Kalk und Baryt bildet sie in Wasser auflösliche Salze; mit essigsaurem Bleioxyd und salpetersaurem Silberoxyd durch doppelte Zersetzung eines alkalischen bilifellinsauren Salzes, in Alkohol vollkommen auflösliche Niederschläge. Die übrigen Eigenschaften findet man in der obigen Abhandlung dieser Substanz genügend auseinandergesetzt.

Bleisalz aus frischer Galle, das während einiger Zeit in flüssigem Zustand aufbewahrt worden.

Es ist zur Kenntniß der Gallenmetamorphose von Bedeutung, zu wissen, ob die mit Bleioxyd verbindungsfähigen Substanzen, in flüssigem Zustand, für sich unverändert bleiben. — Zufällig habe ich hierüber einen Aufschluß erhalten, der nicht so ganz ohne Interesse ist; ich theile ihn besonders deßhalb mit, um zu zeigen, daß der Schleim nicht die Ursache der Metamorphose des Bilins sein kann, wenigstens nicht sein muß.

Es wurde frische Galle, unmittelbar aus der Kuh und noch warm in Alkohol fließen gelassen und der Schleim abfiltrirt, darauf die Lösung mit einer alkoholischen Auflösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, zu der halbfiltrirten Flüssigkeit basisch essigsaures Bleioxyd und Wasser gesetzt und das hierdurch erhaltene Präcipitat unter Wasser ausgeknetet. Ich war verhindert dasselbe weiter zu untersuchen, weßhalb ich es mit Alkohol übergoß, worin es während drei Wochen blieb. — Nach dieser Zeit wurde es mit kochendem Alkohol ausgezogen, in die Flüssigkeit H^2S

geleitet, eingedampft und mit Wasser behandelt, wodurch wieder jene harzartige Substanz in reichlicher Menge abgeschieden wurde (pag. 132—133); das abgedampfte Wasser hinterließ bei der zweiten Behandlung eine neue Menge desselben. Die eine Hälfte der übrig gebliebenen Flüssigkeit wurde mit Barytwasser gesättigt, $C O^2$ durchgeleitet, erwärmt, filtrirt und abgedampft. Die andere Hälfte wurde nicht an Baryt gebunden.

Der freie Antheil, wieder zur Trockene verdampft, setzte keinen harzartigen Körper weiter ab, sondern einen reichlichen, pulverförmigen Stoff; derselbe wurde von der milchichten Flüssigkeit getrennt, indem man ihn sich absetzen ließ, jene wieder eingedampft und der Rückstand mit Wasser abgerieben. Nachdem das Abdampfen und Abreiben mit kaltem Wasser einigemal wiederholt worden, blieb zuletzt eine Flüssigkeit zurück, aus der mit Alkohol eine reichliche Menge Taurin abgeschieden wurde; in dem Alkohol blieb nur äußerst wenig aufgelöst; bei dem Abdampfen und der Behandlung mit kochender Salzsäure wurde eine geringe Menge eines harzartigen Körpers abgesondert und es blieb in der Flüssigkeit weiter nichts als eine Spur Taurin zurück.

Durch diese Behandlung war also der mit Bleioxyd verbunden gewesene Gallenstoff, dessen Zusammensetzung pag. 129 angegeben ist, ganz in Taurin, und die genannten harzartigen Körper und in den pulverförmigen verwandelt worden; der erste bestand gänzlich aus Fellinsäure; der letzte aus fellinsaurem Ammoniak, wie aus den nachfolgenden Versuchen deutlich werden wird. Es wurde also aus dem pag. 128 genannten Körper nichts anderes gebildet als Taurin, Ammoniak und Fellinsäure.

Das Barytsalz war in Wasser vollkommen löslich und schien daher keine Fellinsäure enthalten zu können; aber es enthielt Schwefel und also auch Bilin; aus diesem Grunde konnte es in Wasser löslicher bilifellinsaurer Baryt sein.

Digitized by Google

Dieſes Barytſalz gab bei 140° getrocknet:

0,756, gab 0,137 SO^3, Ba O, worin 0,090 Ba O.
1,262, gab 0,220 SO^3, Ba O, worin 0,144 Ba O.

			in Mittel
Ba O.	11,90	11,41	11,65
Organiſche Subſtanz	88,10	88,59	88,35
	100,00	100,00	100,00.

0,820, worin 0,708 organiſche Subſtanz, gaben mit Salpeter und kohlenſaurem Kali verbrannt, mit Chlorbarium vermiſcht und angeſäuert 0,104 SO^3, Ba O oder 0,0136 S, das iſt:

1,92% S.

0,712, worin 0,627 organiſche Subſtanz, gaben 1,455 CO^2 und 0,510 H^2O.

0,715, worin 0,633 organiſche Subſtanz, gaben 0,530 H^2O.

1,478, worin 1,302 organiſche Subſtanz, gaben:

116 CC Stickſtoff vor dem Verſuch bei 18°,8 und 753,6 mm.
152 „ „ nach „ „ „ 18° „ 755 „

C	63,36	
H	9,20	9,30
N	3,31	
O	22,21	
S	1,92.	

Dies iſt wieder eine andere Zuſammenſetzung; der größere Waſſerſtoffgehalt und der geringere Schwefelgehalt iſt augenfällig. Das Barytſalz war aus vollkommen friſcher Galle, das Bleiſalz aber, wovon der organiſche Stoff herrührte, war einige Tage unter Alkohol aufbewahrt worden, was hinreichte, eine Umſetzung zu bewirken.

Was ſoll man nun von choleinſaurer Soda ſagen, die man nicht bereiten kann, ohne Abdampfen, Trocknen, Digeriren mit Alkohol und Aether?

Digitized by Google

Hiermit glaube ich die Veränderlichkeit der Galle aufs beſtimmteſte nachgewieſen und die Unmöglichkeit gezeigt zu haben, Bilifellinſäure mit einem Maximum Bilin und von conſtanter Zuſammenſetzung zu erhalten; im Minimum ſcheint ſich Bilin mit Fellinſäure ziemlich conſtant zu verbinden und auch verbunden zu bleiben; allein dieſe Säure iſt nicht geeignet uns Aufſchluß über die Galle zu geben.

Und hiermit, glaube ich jetzt, iſt die choleinſaure Soda für immer verfallen.

Mit baſiſch eſſigſaurem Bleioxyd nicht verbindungsfähiger Antheil der friſchen Galle. (pag. 112.)

Die durch baſiſch eſſigſaures Bleioxyd und Ammoniak nicht weiter fällbare Subſtanz wurde in Alkohol aufgelöſt, mit Schwefelſäure verſetzt, um das Natron zu entfernen, dann die überflüſſig zugeſetzte Schwefelſäure mit eſſigſaurem Bleioxyd und dieſes mit $H^2 S$ entfernt. Es wurde eine hellbraune, ſyrupartige, bitterſüß ſchmeckende Flüſſigkeit erhalten. Sie wurde mit überſchüſſigem Bleioxyd digerirt, wodurch dasſelbe pflaſterartig wurde, jedoch weich blieb. Nach langer Digeſtion wurde das Waſſer abgegoſſen, neues Waſſer zugeſetzt und dieſer Proceß einigemal wiederholt. In die hell filtrirte Flüſſigkeit wurde $H^2 S$ geleitet. Hierbei wurde, zum Beweis, daß in der Flüſſigkeit Blei aufgelöſt war, Pb S gebildet. Sie wurde nach wiederholter Filtration zur Trockene abgedampft.

Das weiche, pflaſterähnliche Bleiſalz wurde mit Alkohol ausgekocht, filtrirt, verdampft und bei 140° getrocknet.

0,782, gab 0,407 SO^3, Pb O.

0,698, worin 0,429 organiſche Subſtanz, gab 0,930 CO^2 und 0,328 $H^2 O$.

Digitized by Google

Es enthielt Schwefel

C 59,31

H 8,50.

Dies gibt wieder daſſelbe Reſultat wie die Subſtanz aus dem Barytſalz pag. 112 und iſt alſo Bilifellinſäure mit einem Maximum Bilin.

Die bei der Digeſtion mit Bleioxyd in dem Waſſer gelöſten Subſtanzen enthielten Taurin und lieferten, mit Salzſäure gekocht, die beiden harzartigen Körper, Fellinſäure und Cholinſäure.

Es bedarf keiner weiteren Erwähnung, daß der organiſche Körper, der in dem letzten Bleiſalz vorkommt, bei erneuerter Auflöſung, Abdampfen und Trocknen ſich noch ferner metamorphoſirt (pag. 112).

Nach dieſen Mittheilungen über friſche Galle haben wir noch das Wichtigſte abzuhandeln; nämlich dasjenige, was mit Bleioxyd nicht verbindungsfähig iſt. Wir ſahen ſchon, daß dieſe Subſtanz bei der Digeſtion mit Bleioxyd umgeſetzt wird und Körper erzeugt, die ſich damit verbinden können, allein es iſt nothwendig, die in Galle enthaltene und durch baſiſch eſſigſaures Bleioxyd *nicht* fällbare Subſtanz genauer zu ſtudiren.

Schon pag. 112 habe ich gezeigt, daß ſie von eſſigſaurem Bleioxyd, zu dem Ammoniak geſetzt worden, ebenſowenig gefällt wird, und iſt es, wie aus pag. 132 hervorgeht, nicht die Gegenwart von eſſigſaurem Natron, wodurch die Fällung verhindert wird, da ſie, frei von allen Salzen, *vorausgeſetzt*, *daß ſie nicht metamorphoſirt iſt*, neutral iſt; ſie iſt das Bilin von *Berzelius*, enthält aber noch andere Beimiſchungen.

Digitized by Google

Bilin aus frischer und nicht frischer Galle.

Ich handle die Substanzen, die übrig bleiben, wenn durch basisch essigsaures Bleioxyd, selbst bei Zusatz von Ammoniak, alles Fällbare aus Galle entfernt worden, sowohl die aus nicht ganz frischer Galle, als aus frischer Galle, zusammen ab, da ich zwischen denselben keine Verschiedenheit gefunden habe. Wie pag. 59 u. 116 erwähnt, wurde die Flüssigkeit durch H^2S vom Blei befreit, abgedampft, in absolutem Alkohol gelöst, die Soda mit SO^3 der Ueberschuß hiervon mit essigsaurem Bleioxyd und dieses mit H^2S weggenommen. Nach dem Abdampfen wurde eine extractartige Masse erhalten, von der wir einige Eigenschaften schon pag. 134 mitgetheilt haben. Die erhaltene Menge war aus frischer Galle (a) bedeutend größer als aus nicht frischer (b); a war dunkler gefärbt als b, beide bittersüß, extractartig. Basisch essigsaures Bleioxyd bewirkte in der wässerigen Auflösung einen geringen Niederschlag, ein sehr bedeutender Niederschlag aber wurde erhalten, wenn die extractartige Substanz während einigen Tagen bis 98° à 99° erwärmt worden war. Alsdann wurde wieder der pflasterähnliche Niederschlag aus dem metamorphosirten Bilin gebildet, nämlich bilifellinsaures Bleioxyd.

Setzt man das Trocknen länger fort, so kann der extractartige Stoff zuletzt vollständig durch basisch essigsaures Bleioxyd gefällt und dadurch also eine vollständige Metamorphose bewirkt werden. Es kann also nicht daran gedacht werden, die Substanz zu trocknen und durch eine Verbrennung mit Kupferoxyd ihre Zusammensetzung kennen zu lernen; jederzeit entsteht beim Trocknen Fellinsäure, Ammoniak und Taurin, weßhalb man in der getrockneten Substanz niemals Bilin

Digitized by Google

allein, ſondern bilifellinſaures Ammoniak und Taurin zu erwarten hat. Ein Theil des Ammoniaks wird verflüchtigt, weil fellinſaures Ammoniak beim Trocknen zerſetzt wird (pag. 93.) und es iſt deßhalb die Zuſammenſetzung des getrockneten Gemenges nicht dieſelbe wie diejenige des Stoffes, der die Zerſetzungsproducte hervorgebracht hat.

Allein es ſind auch Beimiſchungen in dem extractartigen, durch baſiſch eſſigſaures Bleioxyd nicht fällbaren Gallenſtoff die Urſache, daß derſelbe kein reines Bilin iſt.

Zunächſt war darin urſprünglich eine reichliche Menge Taurin enthalten, das durch den abſoluten Alkohol, womit ſie behandelt worden war, ausgeſchloſſen wurde. Es iſt nach dem Obenerwähnten (p. 134 u. 140) nicht mehr daran zu zweifeln, dieſes Taurin ein Zerſetzungsproduct des Bilins iſt. Es iſt zu gleicher Zeit mit den harzartigen Körpern entſtanden, die beim Abdampfen der friſchen Galle erzeugt werden; es entſpringt gleichzeitig aus derſelben Einwirkung, aus der auch die harzartigen Körper entſtehen: durch Salzſäure, oder eine andere Säure, durch Verfaulen, durch Trocknen. Kocht man den Inhalt einer ganzen Gallenblaſe mit Salzſäure, ſo entſtehen ſowohl die harzartigen Körper als auch Taurin; kocht man die extractartigen Subſtanzen a und b mit Salzſäure, ſo entſteht wieder daſſelbe und zugleich Salmiak.

Dies iſt das einfachſte Mittel, Taurin zu erhalten, zugleich aber auch um Fellinſäure, Cholinſäure oder Dyslyſin zu erhalten, je nachdem man die Einwirkung kürzer oder länger fortdauern läßt. Aus wiederholten Verſuchen glaube ich ſchließen zu können, daß hierbei nichts Anderes erzeugt wird.

Setzt man mehr oder weniger verdünnte Salzſäure zu Bilin, in Waſſer gelöſt, ſo bleibt es hell; wird die Flüſſigkeit bis zum Kochen erwärmt, ſo wird ſie auf einmal trübe und es ſetzt ſich daraus bei fortgeſetztem Kochen bald ein

Digitized by Google

harzartiger Körper, der sich zusammenzieht, ab. Dies ist alsdann Fellinsäure in Verbindung mit etwas Bilin; das Wasser wird davon milchicht; es ist in jeder Beziehung identisch mit dem auf pag. 145 erwähnten harzartigen Absatz aus frischer Galle. In Bilin war es also nicht vorhanden, sondern wurde erst daraus durch die Einwirkung der Salzsäure und Wärme gebildet. Setzt man das Kochen länger fort, so wird alles Bilin zersetzt und wird alsdann der harzartige Körper in Wasser unauflöslich und schwefelfrei; beim Verdampfen der Flüssigkeit erhält man Taurin und Salmiak, in bestimmten Quantitäten und sonst nichts. Man kann deßhalb aus der Zusammensetzung des Taurins, Ammoniaks und des harzartigen Körpers auf die des Bilins schließen.

Zuerst ist der harzartige Körper vollkommen in Alkohol löslich; kocht man länger mit concentrirter Salzsäure, so entsteht ein Körper, der in kaltem Alkohol löslich ist, von Aether aber aufgelöst wird. Dies ist Dyslysin. Setzt man zu der kalten, alkoholischen Auflösung Barytwasser in Ueberschuß, dampft zur Trockene ab, zieht mit Wasser und dann mit Alkohol aus, so wird eine harzartige Verbindung aufgelöst; sie ist fellinsaurer Baryt und enthält Fellinsäure; was ungelöst bleibt ist cholinsaurer Baryt, der Cholinsäure enthält.

Auf diese Weise habe ich nachfolgend bestimmtes Dyslysin erhalten: ich gebe nur dessen Zusammensetzung an.

Dyslysin aus Bilin. Der von Alkohol unaufgelöste Körper wurde mit Aether behandelt, filtrirt und die helle Auflösung abgedampft; der Rückstand bei 130° getrockenet gab:

0,412 gab 1,164 C O^2 und 0,342 H^2 O
0,522 gab 1,476 C O^2 und 0,433 H^2 O.

Digitized by Google

	gefunden		At.	berechnet
C	77,14	77,10	100	77,26
H	9,22	9,22	146	8,37
O	13,64	13,68	13	13,37.

Diese Zusammensetzung ist vollkommen dieselbe, wie diejenige, die wir pag. 27 von dem Körper mitgetheilt haben, der aus mit thierischer Kohle entfärbter Galle, durch Kochen mit Salzsäure bereitet worden war. Die Eigenschaften desselben waren ebenfalls die nämlichen, weßhalb ich der Kürze wegen auf oben angeführten Ort verweise.

Hiernach könnte es scheinen, als ob kein Unterschied bestünde zwischen Bilin, oder dem durch basisch essigsaures Bleioxyd nicht fällbaren Körper der Galle, und dem dadurch fällbaren. Uebrigens ist dies nur scheinbar so.

Der mit Bleioxyd verbindungsfähige organische Körper aus frischer Galle (pag. 128) verwandelt sich nämlich unter dem Einfluß von Salzsäure und Wärme ebenfalls in ein wenig Taurin und ein wenig Salmiak und in sehr viel harzartiges Gemenge; der Unterschied liegt nur in der Quantität. In den organischen Substanzen der Bleisalze kommt Bilin vor; das Bilin jedoch enthält darin schon eine große Menge des harzartigen Körpers, der also nicht erst unter dem Einfluß der Salzsäure gebildet zu werden braucht. Bilin, die organischen Substanzen aus den Bleisalzen, das ist Bilifellinsäure (pag. 128) und die ganze Masse der Galle zusammen, geben also unter dem Einfluß von Salzsäure und Wärme dieselben Producte, die nur quantitativ verschieden sind, das heißt aus Bilin erhält man mehr Taurin und mehr Salmiak, aber im Uebrigen Fellin-, Cholinsäure und Dyslysin.

Die Metamorphose der Galle, durch Verfaulen oder Abdampfen oder Trockenen reiht sich demnach der Metamorphose der genannten drei Körper unter dem Einfluß der Salz-

Digitized by Google

säure an. Man braucht nur ein Bleisalz aus frischer Galle in Auflösung aufzubewahren, um alles Bilin in die harzartigen Körper, Taurin und Ammoniak, das sich mit den harzartigen Körper verbindet, zu verwandeln, wie wir dies pag. 150 gesehen haben. Jede Säure begünstigt die Metamorphose, auch Milchsäure oder irgend eine in der Galle entstandene Säure; auch eine geringe Menge entstandener freier Fellinsäure begünstigt während des Abdampfens gleichfalls die Zersetzung von noch anwesendem Bilin, ebenso wie Salzsäure oder Schwefelsäure. Ist also einmal in der Galle eine Säure gebildet, dann ist es nur nöthig, die Galle abzudampfen und zu trockenen, um durch diese Säure und Wärme das Bilin in derselben Weise in Taurin, die harzartigen Körper und Ammoniak (welche letzteren fellin- und cholinsaures Ammoniak bilden und das Wasser, womit die harzartigen Körper abgerieben werden, milchweiß machen) zu zersetzen, gerade wie wenn man Salzsäure und Kochhitze angewandt hätte.

Schwierig ist es daher zu erklären, wie die allererste Zersetzung des Bilins in der Gallenblase anfängt. Aber hat die Zersetzung einmal begonnen, und ist das kohlensaure Natron vollständig durch die genannten Säuren gesättigt, so ist die freie Fellinsäure die Ursache der weiteren Zersetzung, der Metamorphose des Bilins.

Die Erfahrung hat es nicht bestätigt, daß der Schleim die Ursache der Umsetzung des Bilins sein kann. Galle, ohne eine Spur von Schleim, verändert sich gleichfalls und zwar, wie es scheint, ebenso schnell wie schleimige Galle. Aber reines Bilin kann man selbst in Auflösung zuweilen Wochen und Monate lang aufbewahren, ohne daß es zersetzt wird.

In dem Darmkanal unterstützt die freie Säure des Magen- und Darmsafts die Metamorphose, und dieselbe wird dadurch wahrscheinlich vollständig beendigt. In dem Inhalt des Dünn-

Digitized by Google

darmes muß also Taurin und Fellin-, Cholinsäure und Dyslysin vorkommen. In dem Dickdarm kann sie das kohlensaure Alkali nur unvollkommen auflösen, weil freie Kohlensäure zugegen ist, und Kohlensäure ein fellinsaures Alkali zersetzt. In den Faces muß also Fellin- und Cholinsäure, vielleicht auch Dyslysin oder allein Dyslysin vorkommen und jedenfalls Taurin gefunden werden.

Hiermit ist der ungereimten Behauptung, als würde die Galle wieder absorbirt, weil sie in den Faces nicht vorkommt, begegnet; das Bilin nämlich wird zersetzt und kann also in den Faces nicht vorkommen; an dessen Stelle treten seine Zersetzungsproducte, die nicht wieder absorbirt werden können. Die Galle ist daher ein eigentliches Excretum, sie steht aber noch ehe sie den Körper verläßt bestimmten Verrichtungen vor.

Die Frage, ob das Taurin in der Galle präexistirt und demnach dem Bilin beigemischt ist, und nicht einen Bestandtheil desselben ausmache, scheint nach dem Angeführten überflüssig, und doch halte ich es für nothwendig, dieselbe zu prüfen. In welcher Substanz Bilin auch vorkommen mag, so muß man sie vollkommen zur Trockene abdampfen, um das Taurin in absolutem Alkohol unaufgelöst zurückzuhalten. Durch scharfes Trockenen bilinhaltiger Substanzen werden dieselben zum Theil zersetzt und bilden Taurin. Man erhält also auf diese Weise jederzeit, so lange noch unzersetztes Bilin vorräthig ist, eine gewisse Menge Taurin.

Zuerst beweist dieses wiederkehrende Auftreten des Taurins, nach einem jeden neuen Trockenen der Substanzen, daß es ein Zersetzungsproduct sein muß.

Einen anderen Beweis haben wir schon p. 132 u. 134 angegeben. Basisch essigsaures Bleioxyd erzeugt in der Galle einen Niederschlag, der, mit Wasser ausgeknetet, kein Taurin mehr enthalten kann. Aus dem organischen Stoffe dieses Bleisal-

Digitized by Google

zes, nämlich aus Bilin, wird indessen Taurin gebildet, dieser Stoff enthält auch Schwefel.

Weitere Beweise darüber, daß das Taurin in der Galle nicht existire, halte ich für überflüssig. Das schon in frischer Galle enthaltene Taurin ist demnach ein Zersetzungsproduct des Bilins, das schon in der Gallenblase entstanden ist.

Häufig beobachtet man eine große Verschiedenheit in der Quantität Taurin, die man aus der Galle erhalten kann. Frische Galle gibt zuweilen viel mehr als alte. Es sind hier zwei Sachen zu bemerken. Frische Galle kann zuweilen ziemlich weit umgesetzt sein; alsdann fehlt nie eine reichliche Quantität Taurin. Allein es scheinen Umstände vorzukommen, die einen zersetzenden Einfluß auf das Taurin ausüben, wenigstens habe ich die Beziehung zwischen der Menge der harzartigen Säuren und Taurin, von der Gorup-Besanez (Untersuchungen über Galle, S. 20) spricht; nicht in der Art beobachtet. Allein ich habe hierüber keine genaue Bestimmungen angestellt.

Es existirt eine gewisse Beziehung zwischen Leimzucker und Taurin:

2 Aeq. Taurin	$C^8 H^{28} N^4 O^{12} S^4$
Leimzucker . .	$C^8 H^{20} N^4 O^8$
	$H^8 \quad O^4 S^4.$

Es ist daher möglich, daß Bilin, insoweit es die Taurinelemente anbetrifft, aus denjenigen des Leimzuckers, unter Zutritt von Wasser und Schwefel entsteht, oder unter Zusammentreten von Zucker und Harnstoff:

Harnstoff	$C^2 H^8 N^4 O^2$
Zucker	$C^6 H^{12} \quad O^6$
	$C^8 H^{20} N^4 O^8,$

Digitized by Google

daß eine wechſelſeitige Abſcheidung von Hippurſäure und von Bilin bei den Herbivoren ſtattfindet, ſo daß z. B. bei Abweſenheit von Benzoeſäure in dem Nahrungsſtoffe keine Hippurſäure, ſondern Bilin erzeugt wird, wenn nämlich die anderen zur Gallbildung nothwendigen Subſtanzen zugegen ſind.

Das Zutreten des Schwefels iſt nicht erklärt, aber die Bildung der Haare, Hörner, Nägel — ſehr ſchwefelreicher Körper — findet Statt unter Zutritt einer größeren Menge Schwefel zu dieſen Proteinverbindungen, als in Fibrin oder Albumin vorkommt. Hier muß alſo zu dem Protein aus Fibrin oder Albumin Schwefel hinzutreten, damit ſolche höhere Schwefelproteinverbindungen entſtehen können. Obſchon dieß nun keine Erklärung für die etwaige Bildung des Bilins abgibt, ſo ſind dieß doch ſolche Thatſachen, die auf die beſtehende Abſcheidung von ſehr vielem Schwefel hinweiſen.

Ich habe in dem dritten Theile der Scheik. onderz. pag. 465 einiges über die Bildung des Proteins im Blut ſelbſt mitgetheilt. Das Blut iſt alkaliſch und es muß bei Gegenwart des ſchwächſten Alkali bei 37°,5 ein Theil Fibrin oder Albumin Schwefel verlieren; wohl nicht ſoviel, daß Bleiſalze eine dunkle Färbung bewirken können, denn es iſt Sauerſtoff genug zugegen, um das gebildete Schwefelnatrium in unterſchwefligſaures Natron zu verwandeln. Verhält ſich dieß wirklich ſo, wird das in den Nahrungsmitteln enthaltene Schwefel-Phosphor-Protein, ehe es orydirt wird, durch das Alkali des Bluts entſchwefelt, ſo wird das Blut unterſchwefligſaures Natron und Schwefelnatrium enthalten. Das Schwefelkalium kann den Schwefel an den im Entſtehen begriffenen Leimzucker abgeben und, mit Waſſer verbunden, aus Leimzucker die Gruppe in Bilin bilden, die bei deſſen Zerſetzung als Taurin zum Vorſchein tritt.

Digitized by Google

Welchen Antheil das unterſchwefligſaure Natron hieran haben kann, kann eben ſo wenig beſtimmt nachgewieſen werden, als das eben Vorgetragene. Ich wollte nur auf eine Quelle von freiem Schwefel hinweiſen, woraus das Bilin ſeinen Schwefel aufnehmen kann. Die übrigen Elemente des Bilins werden, der Erfahrung nach zu urtheilen, von den Fetten geliefert; Fette begünſtigen ſehr die Gallenabſcheidung. Die Fette mögen nun als Oxyde von $C H^2$ in dem gewöhnlichen Sinne angeſehen werden. Nimmt man die Grundformel der harzartigen Zerſetzung der Galle $= C^{50} H^{80} O^{10}$ an, nämlich die der Fellinſäure, die ein erſtes Zerſetzungsproduct des Bilins iſt, ſo haben wir $C^5 H^8 + O$, oder daſſelbe Radikal, das in ſo vielen ätheriſchen Oelen und Pflanzenharzen angetroffen wird. Die ätheriſchen Oele entſtehen in den Pflanzen unter desoxydirenden Einflüſſen. Geben die Fette, die aus $C^5 H^{10}$ und einer gewiſſen Menge Sauerſtoff beſtehen, einen Theil der Elemente des Bilins her, ſo muß H^2 austreten, damit $C^5 H^8$ gebildet werden kann; die Gallenbildung findet demnach unter oxydirenden Einflüſſen Statt.

Allein es iſt unmöglich, die Bildung des Bilins mit einiger Wahrſcheinlichkeit zu erklären, weil wir keinen Aufſchluß über den Urſprung des Schwefels geben können, und es bleibt deßhalb in Dunkel gehüllt, ob die Elemente des Harnſtoffs, der Benzoeſäure (ein Oxydationsproduct aus Leim, in Ann. der Chem. u. Pharm. 1846) von Ammoniak und von Fetten $C H^2$, wirklich zu Bilin verbunden werden.

Es würde eine beſondere Unterſuchung erheiſchen, zu erforſchen, ob das Bilin, das aus Bilifellinſäure durch Bleioxyd erhalten wird (pag. 134), identiſch iſt mit dem Stoff, der zurückbleibt, nachdem die Metamorphoſe des Bilins beendigt iſt, d. h. die Metamorphoſe, die durch Abdampfen in der Wärme nicht weiter fortſchreitet, daß nichts mehr mit baſiſch eſſigſau-

Digitized by Google

rem Bleioxyd, auch nicht nach wiederholtem Erwärmen und Präcipitiren, niedergeschlagen werden kann. — Wäre auch in beiden Bilin, so dürften doch nicht beide für dieselben Stoffe gehalten werden. Es scheint selbst ein wesentlicher Unterschied zwischen beiden Arten von Bilin zu bestehen und es muß willkürlich erscheinen, wenn man einerseits Bilin als eine Substanz bezeichnet, die sich fortwährend metamorphosirt und dann Bilin einen Stoff nennt, der zuweilen Wochen lang in wässeriger Lösung aufbewahrt werden kann, ohne eine Veränderung zu erleiden (pag. 35 u. 155). Diese scheinbare Verschiedenheit ist jedoch nicht in dem Bilin begründet, sondern in äußerlichen Ursachen. Durch das Bleisalz scheinen Substanzen entfernt zu werden, die eine Umsetzung begünstigen können; die gänzliche Entfernung derselben findet nicht bei der Fällung Statt, sondern erst bei der zweiten oder dritten (p. 115). Was zurückbleibt, metamorphosirt sich außerordentlich langsamer. In der That ist es nicht nöthig, daß jene Substanz in großer Menge in der Galle zugegen sei, damit diese Metamorphose vor sich gehen kann. Ich erinnere hier nur als ein Beispiel an die Synaptase. Bis jetzt ist jene Substanz unserer Beobachtung entgangen.

Indessen scheinen noch andere Unterschiede zwischen dem Bilin aus der Bilifellinsäure (pag. 134) und dem mit Bleioxyd nicht verbindungsfähigen Bilin (pag. 115) zu existiren.

Das erstere war mit Bleioxyd (in den gefällten Bleisalzen) vollständig verbunden, das letztere nicht; das erstere war wohl durch das Dazwischentreten der Fellinsäure damit vereinigt gewesen, aber das letztere konnte damit keine Verbindung eingehen, weil alle Fellinsäure abgeschieden worden war; allein während das erstere durch dessen ursprüngliche Verbindung mit Bleioxyd von vielen Substanzen gereinigt werden kann, mußte das letztere Alles enthalten, was aus der Galle, nach

Digitized by Google

der Präcipitation mit Bleisalzen und der pag. 59 erwähnten Trennungsmethode, in Wasser gelöst blieb.

Bilin, das durch Digestion von Bilifellinsäure mit überschüssigem Bleioxyd in Wasser löslich wird, ist wirklich verschieden von demjenigen, welches zurückbleibt, wenn aus frischer Galle Alles, was durch basisch essigsaures Bleioxyd gefällt werden kann, entfernt worden ist. Diese Verschiedenheit liegt jedoch wieder nicht in dem Bilin, sondern in den beigemengten Substanzen. Will man das letztere Bilin gänzlich von derselben Beschaffenheit wie das erstere erhalten, so fälle man mit Schwefelsäure; hierdurch erhält man einen Körper, der sich als Bilifellinsäure zu erkennen gibt, er ist weich, harzartig und seideglänzend; man gieße die Flüssigkeit hiervon ab, knete ihn mit Schwefelsäure aus und löse die feste Substanz in Wasser auf. Bei der Digestion mit Bleioxyd erhält man alsdann Bilin, das in allen seinen Eigenschaften mit dem auf pag. 134 erwähnten, aus Bilifellinsäure bereiteten Bilin, übereinstimmt.

Ein anderes Reinigungsmittel haben wir in dem absoluten Alkohol und Schwefelsäure, wie wir dies pag. 60 angedeutet haben, obschon es nach beiden Methoden schwierig ist, alle Soda, die als essigsaure Soda beigemengt ist, zu entfernen. Eine dritte Reinigungsmethode des Bilins besteht darin, daß man es mit Kali, von dem es nicht aufgelöst wird, behandelt.

Außer essigsaurem Natron sind aber noch andere Substanzen in dem Bilin, das zurückbleibt, wenn Alles entfernt worden, was durch basisch essigsaures Bleioxyd aus Galle niedergeschlagen werden kann, vorhanden; ich deute sie nur an, weil ich sie nicht genauer studirt habe. Die Menge derselben ist aber in jedem Falle unbedeutend, so daß sie auf die Zusammensetzung keinen großen Einfluß ausüben können. Zuerst müssen hier zwei Substanzen bemerkt werden: Glycerin und Fleisch-

Digitized by Google

extract. Das Glycerin kann aus dem Blut in die Galle übergegangen sein, welches Glycerin bei der Verseifung der neutralen Fette der Nahrungsmittel frei geworden ist; oder es kann das Glycerin in der Leber selbst aus neutralen, vielleicht durch die Pfortader zugeführten Fetten, von dem Alkali der Galle abgeschieden worden sein: das ist ein Punkt, der durch seine Schwierigkeit unsern theoretischen Folgerungen entgeht; woher ist denn so viel Alkali zum Theil als kohlensaures Natron in der Galle enthalten? Genug: Glycerin wird darin vorkommen können. Fleischextracte können ebenfalls in keinem Secretum fehlen.

Wahrscheinlich die beste Weise, um das Glycerin als beigemengten Bestandtheil des Bilins in der Galle nachzuweisen, besteht darin, daß man die Bilifellinsäure, aus einem Bleisalz der Galle, mit Bleioxyd und Wasser digerire, wie dies pag. 132 erwähnt wurde. Hierbei habe ich jedoch nie Glycerin, sondern immer Bilin zum Vorschein treten sehen. In dem durch Bleisalze nicht fällbaren Antheil der frischen Galle wird freies Glycerin, das mit Bilin gemengt war und übrigens in keiner Beziehung zu demselben steht, angetroffen werden; aber bei der pag. 156 u. 157 erwähnten Methode ist es hierbei nicht vom Vorschein gekommen.

Die Anwesenheit des Glycerins im Bilin oder seinen Verbindungen läßt sich nicht beim Erhitzen dieser Stoffe mit doppelt schwefelsaurem Kali durch den Geruch oder den starken Reiz, den das entstehende Acrolein auf die Augen ausübt, anzeigen, weil man es hier mit stickstoffhaltigen Körpern zu thun hat, die unter diesen Umständen Ammoniak geben, und Ammoniak augenblicklich den Geruch des Acroleins sowohl, als dessen reizende Eigenschaft verhüllt, unter Bildung eines weißen, indifferenten geruchlosen Körpers (Redtenbacher, Annalen d. Chem. u. Pharm. Bd. 47, S. 122). Destillirt man Glycerin mit Eiweiß und doppelt schwefelsaurem Kali, so

Digitized by Google

bemerkt man ebenfalls nicht den Geruch nach Acrolein. — Das Nichtentstehen des Acroleins bei der Destillation des Bilins mit doppelt schwefelsaurem Kali ist also kein Beweis gegen die Anwesenheit des Glycerins in Bilin. — Nach Berzelius wird es wahrscheinlich darin gefunden. (Wagner's Wörterb. Art. Galle.) Ich bezweifle dies nicht, allein ich habe es nicht darin angetroffen. Wäre es in einigermaßen beträchtlicher Quantität darin enthalten, so könnte es nicht der Beobachtung entgehen und sah ich unter dem Einfluß von Salzsäure außer einem sogleich zu erwähnenden Stoff, in vielen von mir untersuchten Sorten von Bilin, alles deutlich Unterscheidbare, in Fellinsäure, Taurin und Salmiak zerfallen.

Daß in Bilin extractartige Substanzen vorkommen, kann man auf die allgemeine Weise folgern, auf die man diese Körper in allen Flüssigkeiten auffindet. Es ist wahr, dies bedeutet sehr wenig, aber es wird zum wenigsten doch damit ausgedrückt, daß in Galle noch etwas Anderes gefunden wird, als was bis jetzt abgehandelt wurde.

Hat man das Bilin keiner vorhergehenden Reinigung unterworfen, so ist es immer röthlich gefärbt, zuweilen dunkler, zuweilen heller: eine Farbe, die auch der aus frischer Galle abgeschiedener Bilifellinsäure mit einem Minimum Bilin (pag. 145) zukommt, welche Farbe dem Bilifulvin, oder andern Substanzen zugeschrieben werden muß. Mit thierischer Kohle entfernt man sie größtentheils; aber bei einer Gallenanalyse, bei der man Alles erhalten will, was zur Galle gehört, findet man sie jedesmal und jede Substanz, die nicht absichtlich davon gereinigt worden ist, damit verunreinigt. Dies kann die Ursache des einigermaßen niedrigeren Wasserstoffgehalts sein, den die Substanzen aus frischer Galle geliefert haben, als in der Formel vorkommt, wodurch diese Gemenge vorgestellt werden. Die Farbe ist dem Bilin nicht eigenthüm-

Digitized by Google

lich, denn man kann es rein weiß erhalten. Ich laſſe dieſen Punkt im Unſichern, aber ich kann doch erwähnen, daß ebenſo wie in Fleiſchertract, eine rothgefärbte Subſtanz darin vorkommt, die in Alkohol und Waſſer löslich, in Aether unlöslich iſt und allen Gallenſubſtanzen hartnäckig anklebt, ſowohl der Fellinſäure, als der Cholinſäure, beſonders der letzteren. Ihre Menge iſt gering, daher verſchwindet dieſelbe bei der Unterſuchung, und macht ſie alſo ſicherlich keinen Hauptbeſtandtheil der Galle aus. Sie iſt kein Zerſetzungsproduct, ſondern iſt in vollkommen friſcher Galle enthalten (pag. 123).

Was aus friſcher Galle mit Bleiſalzen nicht verbindungsfähig iſt, hat eine Eigenſchaft, die ich noch auf keinen bekannten Körper habe anpaſſen können. Wenn man es nämlich mit Salzſäure kocht und Fellinſäure daraus bereitet und dieſe abſetzen läßt, ſo nimmt die helle Flüſſigkeit, nach einiger Zeit bei Anregung der atmoſphäriſchen Luft, eine ſchöne violette Farbe an, die nach ein paar Tagen wieder vollſtändig verſchwindet. Ich habe dieſes bei drei Gallſorten, aber in verſchiedenem Grade, beobachtet. Ich habe nicht näher unterſucht, ob dies eine conſtante Erſcheinung iſt und welchem Umſtande es zugeſchrieben werden muß. Es iſt dieſelbe Farbe, als die man beim Auflöſen vom Fibrin in Salzſäure in gewöhnlicher Temperatur bemerkt. Möglicher Weiſe iſt alſo in Galle eine auflösliche Proteinverbindung in kleiner Menge enthalten, allein ich habe nicht beſtimmen können, welche Verbindung dies iſt. Iſt die Urſache dieſer Färbung wirklich eine Proteinverbindung, ſo iſt ihre Menge ſehr gering.

Die Eigenſchaften des Bilins von a. und b. pag. 155 ſind: amorph, neutral, von bitterſüßem Geſchmack. Der ſüße Geſchmack braucht keinesfalls von Glycerin abzuhängen (wenn dies wirklich anweſend iſt), weil ſelbſt Cholſäure einen bitterſüßen Geſchmack hat. Es iſt geruchlos, auflöslich in Waſſer und

Digitized by Google

Alkohol, beinahe unlöslich in Aether. Concentrirte Säuren fällen es und verwandeln es in Bilifellinsäure; während dabei Taurin und Ammoniak frei werden; letzteres verbindet sich mit der angewandten concentrirten Säure. Concentrirte Alkalien schlagen es, als eine klebrige Masse und zwar vollständig nieder, so, daß die abgegossene Flüssigkeit mit Salzsäure gekocht werden kann, ohne Fellinsäure zu liefern (Berzelius).

In wässeriger Lösung wird es nicht im Mindesten durch basisch essigsaures Bleioxyd gefällt; löst man ein wenig Fellin-, Cholin- oder Fellansäure in Bilin auf, wovon dieses eine große Menge auflösen kann, so schlägt basisch essigsaures Bleioxyd nicht nur die aufgelöste Säure, sondern auch Bilin nieder; eine Eigenschaft, von der man mit Erfolg *) Gebrauch machen kann, um Substanzen, die mit Bilin verbunden gewesen sein können, und von Bleioxyd nicht niedergeschlagen werden, rein zu erhalten. Wird in die von dem entstandenen Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit $H^2 S$ geleitet, filtrirt und abgedampft, so erhält man keine Körper in hinreichender Menge, um damit irgend eine Untersuchung zu bewerkstelligen. Die Beimengungen des Bilins, die mit basisch essigsaurem Bleioxyd nicht niedergeschlagen werden, sind daher jedenfalls nur in sehr geringer Menge in demselben enthalten; einige Fleischertracte gehen mit Bleioxyd unauflösliche Verbindungen ein; Glycerin dagegen nicht.

---

*) Thenard hat gefunden, daß Picromel, das ist Bilifellinsäure enthaltendes, unreines Bilin, fähig war, Gallenharz (Fellinsäure oder diese Säure mit Cholinsäure und Dyslysin) aufzulösen. Gmelin fand gleichfalls, daß Gallenfüß (unreines Bilin) Gallenharz auflösen kann. Auf diese Weise wird also künstlich der Körper bereitet, den wir mit Berzelius Bilifellinsäure genannt haben. — Dieser Punkt verdient um so mehr unsere Aufmerksamkeit, weil damit das Bestehen von Verbindungen des Bilins mit Fellin- und Cholinsäure in verschiedenen Verhältnissen, synthetisch sowohl als analytisch, festgestellt wird.

Digitized by Google

Beim Verbrennen mit Salpeter und kohlenſaurem Kali liefert Bilin eine reichliche Menge Schwefelſäure; es enthält daher Schwefel. Die hierher gehörenden Verſuche wurden mit Bilin angeſtellt, das mit abſolutem Alkohol gereinigt war, nachdem daſſelbe vorher mit Barytwaſſer, um jede Spur SO^3 wegzunehmen, behandelt worden war; in die Flüſſigkeit wurde CO^2 geleitet, erwärmt, filtrirt, abgedampft und der Rückſtand mit Salpeter und kohlenſaurem Kali verbrannt.

Digitized by Google

Abſchluß.

Aus dem mitgetheilten Bericht der angeſtellten Unterſuchung über Ochſengalle geht hervor:

1. Daß jeder Unpartheiiſche Alles beſtätigt finden muß, was Berzelius über die Galle mitgetheilt hat.

2. Daß in der Galle ein Mutterſtoff vorkommt, den man Choleinſäure genannt hat. Dieſer Mutterſtoff iſt das Bilin. Deſſen Zuſammenſetzung iſt und bleibt unbekannt, weil es ſich unter Umſtänden metamorphoſirt, die bei keiner chemiſchen Unterſuchung zu vermeiden ſind.

3. Daß es die Elemente von Taurin (und daher Schwefel), Ammoniak, von $C^{50} H^{72} O^6$ und von Waſſer enthält.

4. Daß friſche Galle, d. i. Galle ſowie ſie in der Gallenblaſe vorkommt, als nichts Anderes als ein Gemenge betrachtet werden kann.

5. Daß die Umwandlungsproducte des Bilins, außer Taurin und Ammoniak, gleichviel unter welchen Umſtänden ſie auch entſtehen, als Verbindungen von Waſſerelementen mit $C^{50} H^{72} O^6$ angeſehen werden können; daß alſo zu den Typen des Dyslyſins gehören: Fellin-, Cholin-, Fellan-, Cholan- und Cholſäure.

6. Daß friſche Galle keine choleinſaure Soda iſt und daß dieſer Name geſtrichen werden muß.

Digitized by Google

Hiermit ſchließe ich die Unterſuchung über die Ochſengalle. Unpartheiiſche werden erkennen, daß ich darnach geſtrebt habe, ein wenig Klarheit in dieſen ſchwierigen Theil der Chemie zu bringen. Ich hätte mich wahrlich bei der chemiſchen Entwicklung der Galle viel kürzer faſſen können, allein ich mußte Alles, was über choleinſaure Soda vorgetragen iſt, ausführlich prüfen. Viel jedoch bleibt noch zu thun übrig, ehe wir die phyſiologiſche Bedeutung dieſer wichtigen Flüſſigkeit kennen. Das jedoch wiſſen wir, daß ſie ein Secret iſt, das Ercret wird. Wenn ſie im Darmkanal vollſtändig metamorphoſirt wird, ſo tritt keiner ihrer Beſtandtheile in das Blut zurück und dann wird keine Galle, ſondern ihre Zerſetzungsproducte in den Ercreten gefunden. Dieſe Metamorphoſe iſt es, die ihre Thätigkeit auf die Speiſen überträgt, wodurch dieſelben chemiſch umgeſetzt werden. Berzelius lehrt dies. Ihm gebührt die Ehre, in dieſen dunkeln Theil der Wiſſenſchaft Licht gebracht zu haben. Seine Gallanalyſe diente mir bei vorhergehender Unterſuchung als Leitfaden. Erfreuen wird es mich, wenn ſie einigermaßen ſeinen Beifall erlangen wird. Findet er darin Gebrechen, ſo werde ich ihm erkenntlich ſein, wenn er ſie aufdecken wird. Und wer es auch ſein mag, der Mängel darin finde: Die Wiſſenſchaft verlangt, daß ſie an das Licht gebracht werden, und ich werde ihre Veröffentlichung dankbar anerkennen.

Digitized by Google

Digitized by Google

Untersuchungen

über

Protein, Behenöl und amorphes Chinin

von

G. J. Mulder,
Professor an der Universität zu Utrecht.

Unter des Verfassers Mitwirkung übersetzt

von

Dr. A. Völcker.

Frankfurt a. M.
Verlag der S. Schmerber'schen Buchhandlung.
(Nachfolger Heinrich Keller.)
1847.

Digitized by Google

Chemiſche Unterſuchungen,

herausgegeben

von

G. J. Mulder,
Profeſſor an der Univerſität zu Utrecht.

Unter des Verfaſſers Mitwirkung überſetzt

von

Dr. A. Völcker.

Zweites Heft.

Frankfurt a. M.
Verlag der S. Schmerber'ſchen Buchhandlung.
(Nachfolger Heinrich Keller.)
1847.

Digitized by Google

Digitized by Google

Inhalt.

Seite

Nachträgliche Bemerkung zu dem Aufsatze in der ersten Lieferung: Ein Wort über Protein 177

Ueber Protein.

Einleitung 179
Entschwefelung des Fibrins 185
Beschwefelung des Fibrins 187
Entschwefelung des Eiweißes 189
Beschwefelung des Eiweißes 194
Entphosphoren des Eiweißes und Fibrins 199
Zusammensetzung des Proteins aus Eiweiß 200
Zusammensetzung des Eiweißes 205
Beschreibung der Veränderung, die Eiweiß durch Kali und Chlor erleidet 210
Einwirkung der schwefeligen Säure auf Eiweiß 216
Schnelle Bereitungsweise von Protein mit $S^2 O^2$ 218
In Alkohol auflösliche, mit dem Protein gefällte Substanz . . 219
Flüssigkeit, aus der Protein niedergeschlagen worden, bei Behandlung des Eiweißes mit warmer Kalilauge 220
Salze des Proteins und der Proteinverbindung 221
Schwefelsaures Protein und schwefelsaures Eiweiß 224
Salzsaures Eiweiß und salzsaures Protein 228
Gerbsaures Eiweiß und gerbsaures Protein 230
Einwirkung des Chlors auf Eiweiß 232
Chlorit des Eiweißes 234
Proteinchlorit 237
Ory-protein 251
Käsestoff 256
Krystallinse 258
Ory-protein aus Fibrin 259
Tri-ory-protein 261
Horngewebe 265
Abschluß 272

Ueber Behenöl (von Dr. A. Völcker) 273

Ueber amorphes Chinin 286

Digitized by Google

Digitized by Google

Nachträgliche Bemerkung zu dem Aufsatze in der ersten Lieferung

Ein Wort über Protein

von

G. J. Mulder.

Ich hatte Liebig einen Abdruck des erwähnten Aufsatzes geschickt, damit er von dem, was ihn betrifft, Einsicht nehmen könnte.

Am 30. März l. J. empfing ich denselben aufgeschnitten von ihm zurück, mit der Entgegnung, „daß er das Holländische nicht lesen könne und er sich deßhalb erlaube, ihn mir zurückzuschicken."

Ich bemerke dieß hier, um jeder Mißdeutung, die später entstehen könnte, zu begegnen. Es ist bekannt, wie Liebig zu handeln gewohnt ist. Ich lasse nun die Untersuchungen hier folgen, die ich eigentlich später zu veröffentlichen gedachte. Sie haben noch nicht die Vollständigkeit erlangt, die ich ihnen zu geben gewünscht, allein da ich für jetzt diesen Gegenstand nicht verfolgen kann, so glaube ich vorläufig das Folgende bekannt machen zu dürfen.

Utrecht, den 20. Mai 1847.

Digitized by Google

Digitized by Google

Ueber Protein

von

G. J. Mulder.

Vergangenes Jahr forderte ich die Chemiker auf, die Geſchichte des Proteins, die ich als noch in ihrer Kindheit ſtehend bezeichnete, durch ihre Unterſuchungen zu vervollſtändigen*). Es wurde dieſe organiſche Gruppe beſtritten, in der Abſicht, ſie als nichtig zu erklären, oder den Stand der Sache zu trüben, denn im Trüben läßt ſich gut fiſchen. — Ich glaubte hierbei nicht unthätig bleiben zu müſſen. Seit neun Jahren unterſuchte ich die eiweißartigen Körper, und je mehr ich ſie unterſuchte, deſto mehr ſchien mir das Beſtehen einer eignen Gruppe in Fiſchbein und Fibrin, in Horn und Eiweiß, in Haaren und Caſein, in Kuhhufen und Pflanzeneiweiß, in Pferdeklauen und Vitellin, in Schildpatt und Legumin beſtätigt. Allein das gemeinſchaftliche Band, das zwiſchen dieſen Subſtanzen beſteht, zu entdecken, war eine ſchwierige Aufgabe, an deren Löſung ich beinahe verzweifeln mußte. 1839 ſchrieb mir Liebig: „daß ich meine Zeit viel beſſer ausfüllen könnte, als mit der Unterſuchung dieſer Körper, die man doch nicht rein erhalten könne.“ Ich war anderer Meinung, und das Reſultat lehrt, wer Recht, wer Unrecht hatte.

*) Scheik. Onderz. Deel III. pag. 397.

Digitized by Google

In dem Maaße als die Unterſuchung an Ausdehnung gewann, wurden immer mehr Körper von mehr oder weniger verſchiedener Natur hier mit aufgenommen, Körper, deren jeder Beimiſchungen enthielt, Subſtanzen, die nicht kryſtalliſirbar ſind und deren Reinigung an keine allgemeinen Regeln gebunden iſt. Es ſchlichen ſich Fehler in die Unterſuchung, wie dieß bei jeder Unterſuchung beinahe unvermeidlich iſt. Beſonders hat jetzt noch die Stickſtoffbeſtimmung viele Schwierigkeiten, allein außerdem iſt dieſe Klaſſe von Körpern ſchwieriger zu verbrennen, als viele andere; der Kohlenſtoff verbrennt ſehr ſchlecht; der Waſſerſtoff kann, wegen der ſtarken Neigung dieſer Körper, Feuchtigkeit zurückzuhalten, leicht unrichtig ausfallen; für den Stickſtoff, der mit Kupferoxyd verbrannt, ſo leicht Stickoxydgas liefert, hat man hier unmöglich eine ſcharfe Beſtimmung zu erwarten; endlich erſchwert der Schwefel (und der Phosphor), der in allen dieſen Körpern in kleinen Mengen vorkommt, die Unterſuchung auf eine eigenthümliche Weiſe.

Was eine Aequivalentgewichtsbeſtimmung anbetrifft, ſo habe ich Hunderte von Stunden daran gewendet: ein Verſuch nach dem andern mißglückte. Es ſind ſchwefel- und phosphorſaure Salze, Chlorüre ꝛc. beigemiſcht; ich ſtrebte darnach, Rechenſchaft darüber zu geben, mußte aber endlich die Hoffnung für immer aufgeben, durch Metalloxyde das Aequivalentgewicht zu finden. Nur 1 bis 2 Procent Metalloxyd verbinden ſich mit dieſen Subſtanzen. Ich verſuchte Verbindungen derſelben mit Säuren darzuſtellen, und glaubte, daß mir dies geglückt; endlich erkannte ich den Unterſchied von Eiweiß, Käſeſtoff, Faſerſtoff u. ſ. w. in der Verſchiedenheit des Schwefel-, Phosphor- und Sauerſtoffgehalts.

Einige dieſer Reſultate ſind nun im vergangenen Jahre unberechtigterweiſe beſtritten worden. Unberechtigt nenne ich jene Angriffe nicht etwa deßhalb, weil ich keine zweifel-

Digitized by Google

haften Punkte mehr übrig gelassen hätte, oder weil meine Angaben so unantastbar dastünden, denn ich erkenne wohl, daß die Zusammensetzung des Proteins und seiner Verbindungen uns noch nicht mit derselben Bestimmtheit bekannt sind, mit der wir z. B. die Benzoë- oder die Zimmtsäure kennen, aber darum läugne ich ihre Berechtigung, weil in der Chemie schwierige und streitige Gegenstände nur auf dem Wege des Versuches ermittelt werden können, und auf diesem Wege hat man, zwei Punkte ausgenommen, meine frühern Angaben noch nicht geschwächt; im Gegentheil hat man meine Resultate bestätigt, oder dafür andere an die Stelle geschoben, die man später selbst wieder verwarf, oder man hat einfach ein gewisses Mißbehagen an den Tag gelegt, wodurch die Wissenschaft nichts gewinnen konnte.

Die zwei Punkte, die als wirkliche Verbesserung betrachtet werden müssen, sind 1) eine verbesserte Schwefelbestimmung, 2) eine Bemerkung, daß der aus einer Eiweißauflösung in Kali erhaltene Niederschlag eine wägbare Menge Schwefelsäure liefert, wenn derselbe mit Salpeter verbrannt wird.

Diese beiden Punkte müssen mit Erkenntlichkeit und gewiß mit besonderer Anerkennung von mir aufgenommen werden. Es sind zwei Wahrheiten. Ich habe sie an die Spitze einer Reihe von Untersuchungen gestellt, die ich darüber angestellt habe, und habe jetzt das Vergnügen, Einiges hierauf bezügliche mitzutheilen, wodurch, wie ich glaube, die Wissenschaft einen Fortschritt machen wird.

Als Resultat einer Untersuchung, die den Stempel der Unabhängigkeit trägt, bleibt, wie ich hier zeigen werde, das Protein in der Wissenschaft; ist dessen Charakter, wie ich hoffe, für immer bestätigt, und sind wir dessen Zusammensetzung, der Zusammensetzung nämlich eines in jeder Hinsicht schwefel-

Digitized by Google

freien Proteins, etwas mehr genähert, als dieß bis heute der Fall war; können wir uns, wie ich glaube, vollkommene Rechenschaft über die Beziehung, in der Fibrin, Legumin, Albumin, Caſein, Horn, Nägel, Haare, Fiſchbein ꝛc. ꝛc. zueinander ſtehen, geben; iſt die Stelle bezeichnet, die der Schwefel und Phosphor in denſelben einnehmen, iſt die Bildung des Proteins aus allen dieſen Körpern erklärt und iſt der Beweis geliefert, daß Protein kein Zerſetzungsprodukt iſt, ſondern eine conſtituirende organiſche Gruppe von Eiweiß, Haaren, Horn ꝛc., ebenſo wie Eſſigſäure eine conſtituirende organiſche Gruppe des Eſſigäthers iſt.

Die Möglichkeit, die ich vergangenes Jahr äußerte*), daß der Schwefel und der Phosphor in Eiweiß, Caſein ꝛc. in einer organiſchen Gruppe enthalten ſeien, die ihrerſeits mit Protein vereinigt iſt, kann ich nun für bewieſen halten. Protein vereinigt ſich mit verſchiedenen Mengen

$$SN^2H^4 \text{ und } Ph^2N^2H^4$$

und es treten aus dieſer Verbindung Eiweiß, Haare ꝛc. zum Vorſchein. Protein verbindet ſich aber auch mit Sauerſtoff und bildet eine neue organiſche Gruppe, die ihrerſeits mit

$$SN^2H^4 \text{ und } Ph^2N^2H^4$$

verbunden, eine der erſteren nahe verwandte Klaſſe von Subſtanzen liefert.

Während ich jetzt glaube, einiges Licht in dieſen dunkeln Theil der Wiſſenſchaft zu bringen, iſt es gleichfalls Pflicht, mich wegen meiner früher angeſtellten Unterſuchungen zu rechtfertigen. Beinahe alle dienen zur Beſtätigung der Entdeckung, deren Entwickelung ich nun auszuführen im Begriffe

*) Scheik. Onderz. Deel III. pag. 443. „Ich halte es ſehr möglich, daß Eiweis z. B. eine Verbindung iſt von $C^m N^n S$ mit $C^o H^p M^q O^r$.“

bin; nämlich daß Sulphamid und Phosphamid in Verbindung mit einer einzigen organischen Gruppe die Körper bilden, die wir bisher eiweißartige Körper genannt haben. Es muß nur die Bedeutung dieser frühern Resultate geändert werden, und da, wo die Resultate weniger scharf sein mögen, rechne ich auf die Nachsicht des Lesers.

Die meisten der früheren Resultate stimmen jedoch noch besser mit der Bedeutung, die ihnen jetzt gegeben wird, als mit derjenigen, die ihnen früher beigelegt worden. Ich brauche mich also ihrer nicht zu schämen und glaube, mit vollkommener Aufrichtigkeit an sie erinnern zu dürfen. Sie sollen mich gegen den Anfall vertheidigen, der gegen mich unter dem Namen von Laskowski gerichtet worden, als seien es lauter willkührliche Bestimmungen gewesen, als sei es nur ein Spiel der Willkühr, das sich seit neun Jahren durch alle meine Untersuchungen hindurchzöge. Wo Willkühr auf ganz verwerflichen Versuchen beruht, da findet eine neue Anschauungsweise durch das Alte keine Bestätigung; aber wo angestellte Versuche, ohne daß man im Stande war, vorläufig ihre wahre Bedeutung zu erkennen, später ein selbstständiges Ganzes liefern, da war auch Willkühr unmöglich, da waren die Versuche nicht verwerflich.

Ein besserer Beweis für die alten Versuche, als die neue Vorstellung, die ich jetzt im Begriffe bin aus denselben abzuleiten, ist nicht möglich, und ich werde deßhalb keinen einzigen der alten Versuche verschweigen, insofern sie hier der Sache Abbruch thun könnten.

Gegenwärtig kann ich vom Protein selbst, das ist der in jeder Bedeutung schwefelfreien organischen Gruppe, weiter nichts als einen empirischen Ausdruck mittheilen. Eine unbedeutende Verschiedenheit desselben von dem früheren wird erklärlich aus dem Austreten von Stickstoff und Wasserstoff, wenn ein eiweißartiger Körper entschwefelt wird, sowie wir dieß bis heute

Digitized by Google

nannten, während ich früher glaubte, daß nur Schwefel und Phosphor austraten.

Entschwefeln von Eiweiß z. B. heißt demnach SN^2H^4, das darin vorkommt, zersetzen. Dieß geschieht theilweise unter Bindung von Wasserelementen, wodurch aus 2 $(SN^2H^4 + H^2O)$ $2N^2H^6$, die entweichen, und S^2O^2, die sich in größerem oder kleinerem Maaße mit dem Protein verbindet, entsteht.

Entphosphoren von Eiweiß besteht in einer ähnlichen Zersetzung. $Ph^2N^2H^4$ gibt mit H^2O zuerst N^2H^6, das entweicht und Ph^2O, die sich mit dem Alkali, das zu der sogenannten Entschwefelung angewandt wird, verbindet. Dieser Punkt wird genauer abgehandelt werden; er ist der Hauptstützpunkt der ganzen Beweisführung. Ich erwähne sie nur, um dem Leser Rechenschaft über eine Aenderung der Formen des Proteins und dessen Verbindungen zu geben, die sich nach der gemachten Entdeckung richten müssen.

Was die als Lebensfrage des Proteins aufgeworfene Frage anbetrifft: existirt ein schwefelfreies Protein? so glaube ich, daß fortan davon keine Rede mehr sein kann. Die Quantität S^2O^2, die mit dem aus verschiedenen Quellen erhaltenen Protein verbunden ist, kann vermehrt und vermindert werden; sie kann auf ein Minimum zurückgeführt werden; man kann den sicheren Beweis liefern, daß sie nichts anderes als S^2O^2 ist, daß sie ein Zersetzungsprodukt des ausgetretenen Sulphamids und Wassers ist, und ich habe deßhalb keine besondere Sorgfalt darauf verwendet, die letzten Spuren S^2O^2 aus der Verbindung zu entfernen, indem ich dieß zu thun Andern überlassen habe. Derjenige inzwischen, der hievon die Existenz des Proteins als einer in jeder Bedeutung schwefelfreien Gruppe abhängig machen will, mag dieß getrost thun. Für ihn ist die Wissenschaft ein Mittel, etwas Anderes zu er-

Digitized by Google

langen, als das, was wahrhaftig iſt; er nenne getroſt die Gruppe hypothetiſch, ich werde ihn nicht daran hindern.

Entſchwefelung des Fibrins.

Es muß jetzt als ausgemacht anerkannt werden, daß die eiweißartigen Körper unter dem Einfluß einer warmen Kalilauge und bei längerem Zutritt der athmosphäriſchen Luft, eine Flüſſigkeit liefern, in welcher Eſſigſäure einen flockigen Niederſchlag erzeugt, der auf Silberblech mit Kali erwärmt, keinen Fleck von Schwefelſilber zeigt, und der mit concentrirter Kalilauge gekocht, durch zugeſetztes eſſigſaures Bleioxyd keine Färbung von Schwefelblei zeigt.

Dieſer Niederſchlag gibt jedoch bei dem Verbrennen mit Salpeter Schwefelſäure, und zwar in Quantitäten, die bei verſchiedenen Bereitungen mit denſelben Stoffen und dem Gebrauch verſchiedener eiweißartiger Körper variirt; der Niederſchlag aus Fibrin z. B. gibt weniger als der aus Eiweiß.

Ich habe zuerſt die Quantitäten Schwefelſäure zu beſtimmen geſucht, die Fibrin liefert, und habe hiebei die Methode befolgt, die Subſtanz in einem Silbertiegel mit reinem Aetznatron zu mengen, mit ein wenig Waſſer zu benetzen, durchweichen zu laſſen, und bei gelinder Wärme abzudampfen, zu verbrennen, bis die Entwicklung des Waſſerſtoffs aufgehört, und dann in kleinen Mengen Salpeter ſo lange zuzuſetzen, bis Alles leicht flüſſig geworden, erkalten zu laſſen, in Waſſer aufzulöſen, mit Salzſäure anzuſäuern, zu filtriren, die Flüſſigkeit zu erwärmen, Chlorbarium zuzuſetzen, erkalten und 24 Stunden ruhig ſtehen zu laſſen, dann den ſchwefelſauern Baryt auf einem Filter zu ſammeln, auszuwaſchen und zu glühen, mit

Digitized by Google

Schwefelsäure zu benetzen und wieder zu glühen. Diese Methode, welche der Hauptsache nach die Rüling's (Ann. der Chem. und Pharm. Juni 1846) ist, glaube ich jetzt keiner Verbesserung fähig. Rüling fand indessen den Schwefel ein wenig höher, als er in den folgenden Versuchen gefunden wurde; allein es kann von diesem Unterschied, wegen dessen Unbedeutendheit, keine Rede sein.

Diese Schwefelbestimmungsmethode zeigt den Schwefel ein wenig größer an, als wenn man kohlensaures Kali anwendet; ich halte deßhalb auch kohlensaures Kali für minder brauchbar.

Rüling fand nämlich in Fibrin im Mittel 1,2 bis 1,3% Schwefel; in meinen letzten Versuchen (Scheik. Onderz. Deel III. p. 468) gab 1,952 Fibrin 0,158 Ba O, SO^3 = 1,12% S. Mit Soda geschmolzen und mit Salpeter verbrannt gab 1,406 Fibrin bei 130° getrocknet 0,123 Ba O, SO^3 oder 1,21% S.

Fibrin enthält daher 1,2% S.

Fibrin wurde nun mit einer Kalilösung von $^1/_{100}$ auf einem Wasserbade so lange erwärmt, bis die Auflösung die stärkste Schwefelreaktion mit essigsaurem Bleioxyd anzeigte, hierauf wurde sie während einiger Tage der Luft ausgesetzt, und nachdem die Schwefelreaktion vollkommen verschwunden, wurde ein Theil der Flüssigkeit mit Essigsäure, ein anderer mit Phosphorsäure und ein dritter mit Oxalsäure niedergeschlagen. Die Niederschläge wurden gesammelt, gewaschen und bei 130° getrocknet. Sie zeigten nicht die mindeste Reaktion auf Silberblech.

I. Niederschlag mit Essigsäure 1,497 bei 130° getrocknet, gaben nach dem Verbrennen mit Soda und Salpeter 0,085 Ba O, SO^3.

II. Niederschlag mit Phosphorsäure. 1,433 gaben 0,070 Ba O, SO^3.

III. Niederschlag mit Oxalsäure. 0,710 gab 0,038.

Digitized by Google

IV. Von einer andern Bereitung mit Eſſigſäure erhalten. 1,264 gab 0,063.

	I.	II.	III.	IV.	Im Mittel
Schwefel	0,78	0,67	0,74	0,68	0,72 %.

Fibrin hat daher bei der Behandlung mit Kali ungefähr die Hälfte Schwefel verloren und enthält die zurückgebliebene Hälfte Schwefel in einer Form, in der es keine Reaktion mehr auf Silber oder Blei zeigt.

Beſchwefelung des Fibrins.

Ich glaubte jetzt einen umgekehrten Weg einſchlagen und verſuchen zu müſſen, ob ich auch in die organiſche Gruppe mehr Schwefel als 0,72 % bringen könnte und ob vielleicht dieſe Quantität bis zu der urſprünglichen, in Fibrin enthaltenen Menge zu erhöhen ſei, nämlich bis zu 1,2 %.

Hierzu wurde in einen Theil derſelben Flüſſigkeiten, aus denen I, II, III niedergeſchlagen worden waren, ſchweflige Säure ſo lange geleitet, bis alles Präcipitirbare des organiſchen Stoffes gefällt war; der Niederſchlag wurde abfiltrirt, gewaſchen, und mit Alkohol ausgezogen.

I. 0,900 gab 0,076 Ba O, SO^3.

Eine andere Menge Fibrin wurde auf dieſelbe Weiſe mit einer Kalilauge von $^1/_{100}$ behandelt, mit dem Unterſchiede jedoch, daß unmittelbar ſchweflige Säure in die Flüſſigkeit geleitet wurde, während dieſelbe durch eſſigſaures Bleioxyd dunkelſchwarz gefärbt wurde. Das Einleiten der ſchwefligen Säure nahm natürlicherweiſe die Schwefelreaktion weg; das Einleiten wurde abgebrochen, als ein wenig von der organiſchen Subſtanz gefällt worden war. Dieß wurde abfiltrirt und nun

Digitized by Google

Eſſigſäure zugeſetzt; der flockige Niederſchlag wurde geſammelt, mit Waſſer und Alkohol ausgewaſchen. Er reagirte ebenſowenig wie I nicht im Mindeſten auf Silberblech.

II. 1,176 gab 0,127 Ba O, SO^3.

Die Quantität Schwefel iſt deßhalb bei der erſteren Methode erhöht zu

1,16 %.

Das iſt die urſprüngliche Menge, die in Fibrin vorkommt; bei der zweiten zu

1,49 %

eine Menge, die beinahe dieſelbe iſt, wie die, die in Eiweiß angetroffen wird.

Vergleichen wir nun mit 1,49 % S die Menge 0,72 %, die in dem Niederſchlage gefunden worden wäre, wenn keine ſchweflige Säure angewandt worden wäre, und erinnern wir uns, daß die Erhöhung zu 1,49 Statt gefunden unter Umſtänden, worunter $S^2 O^2$ entſteht (es iſt KS in der Flüſſigkeit und hiedurch wird S O^2 geführt, woraus:

$$2\,KS + 4\,SO^2 = 2\,KO + 3\,S^2 O^2),$$

ſo iſt die Erhöhung von 0,72 zu 1,49 % nichts Anderem zuzuſchreiben, als der unterſchwefeligen Säure. Erinnern wir uns ferner, daß in der Flüſſigkeit, woraus I. II. III. IV. niedergeſchlagen worden, urſprünglich KS gegenwärtig war, daß aber dieſes durch den Sauerſtoff der Luft in $S^2 O^2$ verwandelt worden, ſo haben wir Grund, nicht nur die Erhöhung des Schwefelgehalts zu 1,49 %, ſondern auch die 0,72 %, die in dem Niederſchlag vorkommen, der unterſchwefligen Säure zuzuſchreiben. Und ſollte an dem vollſtändigen Beweis hiervon noch etwas fehlen, ſo wird bei den folgenden Verſuchen mit Eiweiß dieſer Beweis geliefert. Ich ziehe alſo den Schluß, daß in dem Niederſchlag aus einer Fibrinlöſung in Kali, bereitet nach der Oxydation des gebildeten KS, in 100 Theilen

Digitized by Google

I.	II.	III.	IV.
1,17	1,10	1,11	1,02

S^2O^2 vorkommen, und daß diese Quantität, unter Umständen, worunter S^2O^2 entsteht, erhöht werden kann zu

II.

2,23 %.

Daß in I. p. 187 die Quantität S = 1,16 und daher S^2O^2 = 1,74 nicht erhöht worden, ist dem Umstand zuzuschreiben, daß kein KS in der Flüssigkeit vorhanden war. Die Erhöhung des Schwefels von 0,72 zu 1,16⁰ ist hier nicht S O^2, sondern S^2O^2 zuzuschreiben, die noch in der Lauge vorhanden war.

Die Substanzen, von denen bis jetzt die Rede war, sind alle vollkommen in Essigsäure löslich. Die ursprüngliche Form, in der der Schwefel in Fibrin vorkam, hat mit der, welche nach der Behandlung mit Kali entstanden, nichts gemein; die erstere erzeugt Schwefelmetalle mit Silber und Blei bei dem Erwärmen dieser Substanzen mit Kali, der letzteren fehlen diese Eigenschaften gänzlich.

Entschwefelung des Eiweißes.

Es ist eine genaue Kenntniß des Schwefelgehaltes im Eiweiß selbst erforderlich, um zu erfahren, ob bei der Behandlung des Eiweißes mit Kali die Quantität Schwefel, die in der organischen Gruppe nach der Präcipitation mit Essigsäure in der Modification, in welcher sie nicht auf Silber und Blei reagirt, zurückbleibt, gleich ist der ursprünglichen Quantität, oder mehr oder weniger beträgt.

In meinen letzten Versuchen (Scheik. Onderz. Deel III. pag. 462) hatte ich in 100 Theilen Eiweiß aus einem Eiweiß-

Digitized by Google

Kupferſalze 1,38 — 1,13 — 1,38 gefunden. Wenn man die größte Menge, die beim Glühen mit kohlenſaurem Kali und Salpeter für die der Wahrheit am nächſten kommende hält, ſo beträgt dieſe alsdann 1,4 %.

Durch Schmelzen mit Soda, unter Zuſatz von Salpeter (p. 185) wurde nun erhalten:

1,120 Kupfer-Eiweißverbindung, worin 0,038 Cu O, gab bei 130° getrocknet: 0,131 Ba O, SO^3 =

1,67 % S.

Das iſt ungefähr daſſelbe, was Rüling erhalten hat. Ich glaube jedoch, daß 1,6 % die wahre Menge iſt, wie ich dieß weiter unten genauer beſprechen werde. — Rüling erhielt 1,72—1,70—1,72—1,72. Verdeil (Annal. d. Chem. und Pharm. Juni 1846, pag. 319) erhielt 2,21 — 2,1. Dieſe Menge iſt ſicherlich um 0,5 % zu hoch. Ich nehme ſie zu 1,6 an. Wenn wir nun mit dieſer Menge des auf Silber und Blei reagirenden Schwefels die Quantität des auf Silber und Blei nicht reagirenden Schwefels vergleichen, die Fleitmann in dem aus einer Eiweißlöſung in Kali mit Eſſigſäure erhaltenen Niederſchlag, gefunden (Annalen, Januar 1847 p. 124):

im Mittel

1,42 — 1,43 — 1,47 — 1,35 — 1,48 — 1,43

ſo könnte es ſcheinen, als ob der Schwefelgehalt derſelbe wäre, als das urſprüngliche 1,6 — 1,7 %, und als ob die Differenz Verſuchsfehlern zugeſchrieben werden müſſe.

Rüling's Methode, die Subſtanzen mit Soda zu ſchmelzen und dann mit Salpeter zu glühen, läßt dieß jedoch nicht zu. Eiweiß wurde in der Wärme in Kali gelöſt, und zwar:

I. In einer Lauge zu $\frac{1}{400}$, II. in einer Lauge zu $\frac{1}{200}$, III. in einer Lauge zu $\frac{1}{100}$; dieſe Laugen wurden, nachdem die Reaktion mit eſſigſaurem Bleioxyd am ſtärkſten zum Vorſchein getreten war, aus dem Waſſerbade genommen, abgekühlt

Digitized by Google

und einige Tage der Luft ausgesetzt. Nach dem Verschwinden der Schwefelreaktion wurde Essigsäure zugesetzt, der Niederschlag mit Wasser und mit Alkohol gewaschen und bei 130° getrocknet. I. zeigte auf Silber eine Spur Schwefelsilber; II. durchaus keine Spur; III. viel mehr als I. Mit Soda und Salpeter behandelt gaben:

I. 0,694 .... 0,082 Ba O, SO^3
II. 0,712 .... 0,081 „ „
III. 0,761 .... 0,096 „ „

	I.	II.	III.
S =	1,63	1,57	1,75.

In III. konnte die größte Menge beigemengten Schwefels aus dem noch vorhandenen unterschwefligsauern Kali herrühren, das durch Essigsäure zersetzt worden. Der Niederschlag reagirte stark auf Silberblech. II. war vollkommen davon befreit, sowie vollkommen von ursprünglichem Eiweiß; I. enthielt soviel freien Schwefel, wie man auf dem Silber findet, wenn man Kartoffelstärkmehl mit Kali auf Silber erhitzt. Die Spur Eiweiß, die dem Stärkmehl anklebt, giebt alsdann ein sichtbares, aber wahrlich auch nur ein sichtbares Fleckchen von Schwefelsilber.

Ich halte deßhalb I. und II. für rein genug.

Im Mittel giebt also Protein aus Eiweiß, einzig mit Kali bereitet,

1,6 % S.

Fleitmann's Versuche, durch Schmelzen mit Kali und Salpeter, zeigen demnach einen Verlust von 0,16 %. Die Menge 1,6 % S in Eiweiß-Protein stimmt deßhalb vollkommen mit 1,6 %, die in Eiweiß selbst enthalten ist.

Eiweiß*) wurde mit einer Kalilauge von $\frac{1}{200}$ auf die oben-

*) Wo hier einfach Eiweiß erwähnt wird, ist das coagulirte Eiweiß von 10 Eiern verstanden, $\frac{1}{200}$ bedeutet 2000 gr. Wasser und 10 gr. Kali.

Digitized by Google

genannte Weise behandelt; es wurde aber zugleich von Beginn der Einwirkung an eine kleine Menge Phosphor zugesetzt, so viel nämlich, daß stets ein wenig Phosphor unaufgelöst blieb. Nachdem die Masse vier Stunden lang auf einem Wasserbade unter öfterem Umschütteln erwärmt worden, wurde sie warm filtrirt und die klare Flüssigkeit mit Essigsäure niedergeschlagen, der Niederschlag mit Wasser und Alkohol ausgewaschen I.

Ein Theil dieses Niederschlages wurde auf dieselbe Weise mit einer neuen Menge Kalilauge von $\frac{1}{200}$ und Phosphor behandelt und mit Essigsäure gefällt ꝛc. II. Beide bei 130° getrocknet.

I. 0,954 gab 0,110 Ba O, SO^3
II. 1,189 „ 0,141 „ „

I.	II.
1,59	1,64 % S.

Diese Quantität ist wieder dieselbe als in Protein, das ohne Phosphor bereitet. Der Phosphor hat deßhalb keine Veränderung bewirkt*).

Eiweiß wurde in einer Kalilauge von $\frac{1}{200}$ auf dem Wasserbade gelöst und während vier Stunden digerirt, darauf Eisenchlorür im Ueberschuß zugesetzt, umgeschüttelt und darauf eine hinreichende Quantität Kalilauge zugefügt, um alles Eisen wieder auszufällen. Es wurde eine beträchtliche Menge Schwefeleisen gebildet. Die filtrirte Flüssigkeit war vollkommen klar; sie wurde mit Essigsäure gefällt und der Niederschlag wie oben erwähnt behandelt und bei 130° getrocknet. Dieses Protein zeigte auf Silberblech noch Schwefelreaktion.

0,425 gab 0,043 Ba O, SO^3
1,37 % S.

*) In diesem Protein findet man beim Verbrennen mit Soda und Salpeter keine Phosphorsäure.

Digitized by Google

Hierdurch ist also die Quantität Schwefel einigermaßen erniedrigt.

Eiweiß wurde mit Kalilauge von $^1/_{200}$ während 4 Stunden auf dem Wasserbade behandelt und darauf ein Ueberschuß von Mennige zugesetzt und umgeschüttelt. Es entstand eine reichliche Menge Schwefelblei. Die filtrirte Flüssigkeit lief, obwohl klar, braun durch das Filtrum; es war daher ein wenig Schwefelblei in Auflösung vorhanden (siehe weiter unten). Es ist jedoch leicht, dieß abzuscheiden. Man setzt nämlich so viel Essigsäure zu, daß ein wenig Protein niedergeschlagen wird, und filtrirt den Niederschlag ab; er hält alles Schwefelblei zurück und die jetzt durchlaufende Flüssigkeit liefert mit weiter zugesetzter Essigsäure einen Niederschlag, der frei von Schwefelblei ist. Der mit Wasser und Alkohol ausgewaschene Niederschlag wurde bei 130° getrocknet. Er zeigte nicht die mindeste Reaction auf Silber.

1,285 gab 0,138 Ba O, S O^3

1,48% S.

Auf gleiche Weise wurde Eiweiß mit braunem Bleioxyd behandelt. Auch dieß zeigte nicht die mindeste Reaction auf Silberblech.

0,790 des auf letztere Weise erhaltenen Proteins gab 0,074 Ba O, S O^3

1,29% S.

Ich schließe deßhalb aus diesen Versuchen: Protein aus Eiweiß behält bei der Behandlung mit Kali allein dieselbe Schwefelmenge, als Eiweiß, jedoch in einer Form, die nicht durch Silber oder Blei zu entdecken ist = 1,6%; durch desoxydirende Körper, als Phosphor, bleibt die Quantität unvermindert, durch sauerstoffabgebende Körper wird sie verringert.

Digitized by Google

Beschwefelung des Eiweißes.

Der Niederschlag von Fibrin aus einer Kalilösung durch Essigsäure erhalten, zeigt, wie wir sahen, einen Schwefelgehalt von 0,7 % und kann derselbe bis 1,5 erhöht werden. Es ist dies Schwefel, der auf Silber und Blei nicht reagirt und der als $S^2 O^2$ betrachtet werden muß. Es war wichtig, ähnliche Versuche mit Protein aus Eiweiß anzustellen.

Eiweiß wurde in einer Kalilauge von $^1/_{100}$ 4 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Die Flüssigkeit reagirt stark mit essigsaurem Bleioxyd. Es wurde unmittelbar so lange schwefelige Säure eingeleitet, bis ein wenig von dem organischen Stoffe niedergeschlagen worden. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, und nun Essigsäure zu der Flüssigkeit gesetzt: der erhaltene Niederschlag wurde abfiltrirt, mit Wasser und Alkohol ausgewaschen und bei 130° getrocknet. Er reagirte nicht auf Silberblech.

1,246 gab 0,140 Ba O, SO^3

1,55 % S.

Unter denselben Verhältnissen, worunter der Niederschlag von Fibrin 1,48 % S erhält, erhält der aus Eiweiß 1,55, oder dieselbe Quantität, die man gefunden hätte, wenn keine schwefelige Säure angewendet worden wäre. — Schwefelige Säure erhöht daher, indem sie auf das KS der Lauge einwirkt und $S^2 O^2$ erzeugt, den Schwefelgehalt des Niederschlags aus Eiweiß nicht.

Das Weiße von 10 Eiern wurde in einer Kalilauge von $^1/_{200}$, worin 1 Gramm. Schwefelblumen aufgelöst waren, wäh-

Digitized by Google

rend 4 Stunden auf dem Waſſerbade digerirt und dann 4 Wochen lang der Luft ausgeſetzt, worauf jede Reaction auf eſſigſaures Bleioxyd verſchwunden war. Hierauf wurde die Flüſſigkeit filtrirt und mit Eſſigſäure gefällt. Der Niederſchlag wurde mit Waſſer und Alkohol ausgewaſchen, I, reagirte ſtark auf Silberblech, wurde jedoch in Eſſigſäure zu einer hellen Flüſſigkeit aufgelöſt.

Auf gleiche Weiſe wurde das Weiße von 10 Eiern mit 2 Gramm. Schwefelblumen behandelt, II; auch dieſer Niederſchlag war in Eſſigſäure vollkommen löslich, reagirte aber ſtark auf Silberblech, während die Flüſſigkeit vor dem Ausfällen, nach dem Kochen mit concentrirter Kalilauge, auf eſſigſaures Bleioxyd durchaus nicht reagirte. Beide wurden bei 130° getrocknet.

I. 1,256 gab 0,173 Ba O, SO^3
II. 1,304 = 0,180 = =

I.	II.
S = 1,81	2,00%.

2 Gramm. Eiweißprotein, das 1,57% S gegeben hatte (II. pag. 191), der nicht auf Silber reagirte, wurde in einer verdünnten Sodalauge gelöſt, eine Auflöſung von 0,5 Gramm. unterſchwefeligſaures Natron zugeſetzt und mit Eſſigſäure gefällt und der Niederſchlag mit Waſſer und Alkohol ausgewaſchen; er war vollkommen in Eſſigſäure löslich, färbte aber Silber ſchwarz. Bei 130° getrocknet.

0,838 gab 0,115 Ba O, SO^3
1,77% S.

Wie müſſen dieſe größeren Schwefelmengen in Protein aus Eiweiß betrachtet werden? Daß aller Schwefel, der 1,6% überſteigt, nicht dieſelbe Stellung einnimmt, als die 1,6%, iſt unzweifelbar. Die Subſtanzen reagirten alle auf Silber und doch waren ſie vollkommen hell in Eſſigſäure löslich. Die eſſig-

Digitized by Google

saure Auflösung wurde durch essigsaures Bleioxyd nicht geschwärzt; die essigsaure Lösung mit Kali übersättigt und gekocht, ebensowenig; allein die Substanz erzeugte mit Kali gekocht bei Zusatz von essigsaurem Blei dessenungeachtet Schwefelblei, ebenso wie auf Silber.

Ich weiß nicht, auf welche Weise diese $2{,}0 - 1{,}6 = 0{,}4\,\%$ S in dem Protein enthalten sind; aber das ist sicher, daß sie mit den 1,6% nicht verwechselt werden dürfen, da diese weder auf Silber noch auf Blei reagiren. — Das Wahrscheinlichste scheint mir zu sein, daß der Schwefel wirklich als solcher in Essigsäure durch das Protein gelöst ist.

Es ist deßhalb in den angestellten Versuchen nicht möglich gewesen, die Quantität des auf Silber und Blei nicht reagirenden Schwefels über 1,6% zu erhöhen. Ist es aber auch möglich, die bis zu 1,29% verringerte Menge Schwefel wieder zu 1,6% zu erhöhen? Wenn das der Fall ist, geschieht dieß unter Verhältnissen, durch die einiges Licht über die Natur dieser Schwefelverbindung verbreitet werden kann, unter Verhältnissen, worunter nur $S^2\,O^2$ entstehen kann?

Hierdurch stehen uns zwei Mittel zu Gebot. Das einfachste ist solches Protein aus Eiweiß, das 1,29% auf Silber nicht reagirenden Schwefel enthält, in Kali in der Wärme aufzulösen und mit Essigsäure zu fällen. Der Niederschlag enthält alsdann mehr Schwefel, während ein schwefelärmerer Stoff aufgelöst bleibt.

Oder man kann Protein, das 1,29% S enthält, der nicht auf Silber reagirt, in gewöhnlicher Temperatur in Soda oder Kali auflösen und eine kleine Menge unterschwefeligsaures Natron zusetzen. Hat man nicht zu viel zugesetzt, so erhält man mit Essigsäure einen Niederschlag, der nicht auf Silber reagirt und mehr Schwefel als 1,29, als Maximum 1,6% enthält; enthält er mehr, so hat man zu viel unterschwefligsaures Na-

Digitized by Google

tron angewandt und der Niederſchlag reagirt auf Silber. Alsdann muß er auf's Neue in Kali in der Wärme aufgelöſt, die Flüſſigkeit an die Luft geſtellt und erſt nach einigen Tagen mit Eſſigſäure gefällt werden.

Dieſe Verſuche ſind von großem Intereſſe; ſie geben allen Grund, den auf Silber nicht reagirenden Schwefel in dem Protein ganz und gar als S^2O^2 zu betrachten, wenn man 0,3 % als S^2O^2 damit verbinden kann und deſſen 0,3 ſich ebenſo verhalten wie 1,3 oder 1,6 %.

Wenn wir nun Recht haben, den Schwefel, der in Eiweißprotein vorkommt, vorausgeſetzt, daß es gut bereitet worden, und der weder auf Silber, noch auf eſſigſaures Bleioxyd reagirt, für quantitativ veränderlich zu halten, und für fähig, vermehrt und vermindert zu werden; vermehrt bis zu einem Maximum von 1,6 % oder derſelben Menge, die in Eiweiß, aber in einer anderen Geſtalt, nämlich in der er auf Silber und Blei wohl reagirt, gefunden wird — dann wird es deutlich, daß bei der Proteinbereitung eine gewiſſe Schwefelverbindung ausgetreten und eine andere Schwefelverbindung aufgenommen worden iſt; daß die letztere die Stelle der erſteren eingenommen und daß alſo nicht Schwefel ausgetreten und Schwefel aufgenommen worden iſt, ſondern daß eine andere Schwefelverbindung die Stelle der erſteren eingenommen hat. Es iſt nun der Beweis geliefert, daß die neu zugekommene eine Oxy-Schwefelverbindung ſein müſſe, während aber noch Zweifel darüber beſtehen könnten, ob ſie S^2O^2, oder SO^2 ſei, wird aus genauerer Prüfung hervorgehen, daß nur für die Annahme von S^2O^2 Gründe vorhanden ſind.

Daß der Schwefelgehalt im Protein aus Eiweiß zwiſchen 1,6 als Maximum und 1,3 als Minimum variirt, zeigt uns, daß im letzteren Falle ein Körper beigemengt ſein müſſe, der entweder kein S^2O^2 oder weniger davon enthält. Sogleich

Digitized by Google

werden wir andere Stoffe kennen lernen, die eine noch geringere Menge S^2O^2 liefern, gleichfalls aus Eiweiß erhalten werden und keine andere organische Gruppe enthalten, als diejenige, die auch als S^2O^2 1,6% Schwefel besitzt.

Reduciren wir nun den in Eiweißprotein in Form von S^2O^2 vorkommenden Schwefel, der also *nicht* auf Silber oder essigsaures Bleioxyd reagirt, zu dieser Säure, so erhalten wir in 100 Theilen

	Maximum.	Minimum.
$S^2O^2 =$	2,40	1,95

Während weiter unten ausführlich über das Chlorid von Protein gesprochen werden wird, verdient es hier Berücksichtigung, daß die Verbindung von Cl^2O^3 mit Protein, wenn gut bereitet, Schwefel enthält, der nicht im Mindesten auf Silber oder auf essigsaures Bleioxyd reagirt, während eine Verbindung der Cl^2O^3 mit Eiweiß, das also nicht in Protein verwandelt ist, jene Reaction in hohem Grade zeigt: Chlorid von Protein, über Schwefelsäure getrocknet, worin 23,5% Cl^2O^3 vorkommt, enthält demnach 76,5% Protein. Dieses liefert beim Verbrennen mit Soda und Salpeter 1,22% S, der *nicht* auf Silber reagirt; was demnach für 100 Theile Protein gerade 1,6% beträgt, oder dieselbe Menge, die als Maximum in Protein vorkommt. Auch dieser Schwefel ist als S^2O^2 in der Verbindung; deßhalb in 100 Theilen Protein des Chlorids $S^2O^2 = 2{,}40$. — Da nun alles Eiweiß, bis auf eine kleine Menge, die in Auflösung bleibt, durch Chlor in Chlorprotein verwandelt wird, so ist Chlor nicht nur ein sogenanntes Entschwefelungsmittel für Protein, sondern es ist auch diese Verbindung besonders geeignet, die Formen, unter welchen der auf Silber reagirende und der darauf nicht reagirende Schwefel in Eiweiß und dem Chlorprotein vorkommt, zu studiren.

Digitized by Google

Durch Chlor verliert also Eiweiß keinen Schwefel, sondern es behält denselben, aber in einer andern Form. Da nun $Cl^2 O^3$ in der Chlorverbindung vorkommt, hat der Schwefel des Eiweißes Sauerstoff aufnehmen können. Viele Schwefelmetalle, in Wasser suspendirt und einem Strom Chlorgas ausgesetzt, werden in die schwefelsauren Salze dieser Metalle umgewandelt. Hier bei Eiweiß geht die Oxydation des Schwefels nicht weiter, als bis zu $S^2 O^2$, die unmittelbar innig an die organische Gruppe gebunden wird.

Kemp hat angegeben (Ann. d. Chem. u. Pharm., Oct. 1846, p. 105), daß in der genannten Verbindung 1,57 bis 1,56 % Schwefel vorkomme. Es ist aber leicht zu beweisen, daß dieß unmöglich ist. Bei 100° getrocknet enthält die Verbindung 13 bis 12 % $Cl^2 O^3$. Deßhalb müßten in 87,5 Theilen Protein 1,6 % S enthalten sein, was 1,8 % S in Eiweiß voraussetzen ließe, denn ich wiederhole es: alles Eiweiß wird in dieser Verbindung mit $Cl^2 O^3$ verbunden. Hat Kemp daher seine Substanz bei 100° getrocknet, so hat er einen Fehler von 0,2% S gemacht; hat er sie über Schwefelsäure getrocknet, einen Fehler von 0,4 % S. Es ist für unser Wissen nachtheilig, wenn zu wenig Schwefel gefunden wird, aber auch nachtheilig, wenn zu viel gefunden wird.

Entphosphoren des Eiweißes und Fibrins.

Es ist sehr leicht, allen Phosphor, der in Verbindung mit Eiweiß und Fibrin vorkommt, daraus zu entfernen; die Auflösungen dieser Körper in einer warmen Kalilauge nämlich geben mit Essigsäure Niederschläge, worin keine Spur Phosphor zu entdecken ist. Hierüber kann kein Zweifel entstehen.

Digitized by Google

Der Niederschlag kann auch nicht Phosphor aufnehmen, wie dieß aus dem oben mitgetheilten Versuche hervorgegangen ist (pag. 192). –

Zusammensetzung des Proteins aus Eiweiß.

Ueber die Zusammensetzung des Niederschlags aus Eiweiß (worüber ich zuerst handle), der erhalten wird, wenn Eiweiß mit Anwendung von Wärme in Kalilauge aufgelöst und die Auflösung so lange der Luft ausgesetzt wird, bis alle Schwefelreaction verschwunden ist und man dann mit Essigsäure fällt, läßt sich allein ein richtiger Schluß ziehen, 1) wenn man den darin enthaltenen Schwefel in Rechnung bringt, und 2) wenn man gleichfalls die Form, in welcher der Schwefel darin vorkommt, berücksichtigt. Diese Form ist stets $S^2 O^2$, die Quantität aber ist veränderlich. Hat man nicht die letzten Spuren Eiweiß zersetzt, und nicht alles in Protein Verwandelte mit $S^2 O^2$ verbunden, so kann unmöglich der Stickstoff richtig ausfallen, weil $SN^2 H^4$ bei der Proteinbildung austreten.

Ich habe mich überzeugt, daß in meinen Versuchen und in denen Scherer's, Dumas' und Cahours' der Stickstoff des Proteins stets ein wenig zu hoch ausgefallen ist. Diesem Umstand ist die falsche Ansicht von der eigentlichen Natur der eiweißartigen Körper zuzuschreiben, die wir bis heute gehegt haben. Folgen wir Dumas und Melsens, die stets den Stickstoffgehalt in den eiweißartigen Körpern höher angeben*), so entfernen wir uns noch weiter von der Wahrheit.

---

*) Siehe unter andern Melsens in den Ann. d. Chemie u. Pharm. October, 1846. pag. 112.

Digitized by Google

Die Wahrheit iſt, daß Protein aus Eiweiß, das in Form von S^2O^2 1,4 % S liefert, nicht mehr als 14,4 % Stickſtoff enthält.

Ich zweifle nicht daran, daß dieſer Punkt beſtritten werden wird. Meine Eigenliebe verhindert mich nicht, zu erklären, daß ich den Stickſtoff in Protein um 1 % zu hoch angegeben; Scherer, Dumas und Cahours, Fleitmann werden bereitwillig anerkennen, daß ſie dieß gleichfalls gethan haben. Wäre dieß nicht der Fall, ſo hätten mir die letzten Verſuche Fleitmann's, die beinahe ganz mit dem übereinſtimmen, was ich nach Völcker's Verſuchen über Protein mitgetheilt habe, genügen können.

Allein die Wahrheit iſt weder auf meiner Seite, noch auf der Fleitmann's. Fleitmann fand N = 15,9 — 16,2; Völcker 15,5 — 15,0 und in ſpäteren Verſuchen, die er in meinem Laboratorium angeſtellt, noch weniger. Ich ſchenkte ihm anfänglich kein Vertrauen, weiß aber jetzt, daß Völcker's Beſtimmungen richtig ſind; er fand nämlich 14,0—14,4. Außerdem, daß dieſe kleine Verſchiedenheit theilweiſe dem Verſuche zugeſchrieben werden muß, iſt ſie auch bedingt durch die veränderliche Quantität S^2O^2, die mit dem Protein aus Eiweiß in Verbindung bleibt, oder die Mengen Eiweiß, die damit gemengt zurückbleiben. Es iſt eine delicate Sache, hierbei durchaus keine Fehler zu begehen.

Ueber den Gehalt von Kohlenſtoff, Waſſerſtoff und unterſchwefeliger Säure kann keine Rede mehr ſein. Fleitmann fand:

	C	54,1 — 53,8
	H	7,1 — 7,3
	S	1,5 — 1,4
Aber	N	15,9 — 16,2.

C und H werden beinahe nicht durch die erwähnten verunreinigenden Momente verändert, N und S aber ſehr wohl; ſie erheiſchten deßhalb eine genaue Beſtimmung.

Digitized by Google

Eiweißprotein, das auf Silber nicht reagirte, bei 130° getrocknet, daſſelbe wie II. p. 191. 0,333 hinterließ 0,001 Aſche. S 1,57 % als S^2O^2.

I. 0,659 gab 1,287 CO^2 und 0,414 H^2O (C = 75,12).

Dieſes Reſultat iſt daſſelbe wie das, welches Scheik. Onderz., Deel III, pag. 439 erwähnt iſt:

	I.			
C	53,73	53,71	53,70	(C = 75,12)
H	7,00	6,98	7,09.	

Ich nehme daher an, daß in Eiweißprotein, das 1,6 % S enthält, C = 53,7 H = 7,0 enthalten ſind.

0,617 gab:

42 CC N vor dem Verſuch bei 15°,5 und 767,4 mm. Bar.
115 CC N nach „ „ „ 18° „ 766 mm.

N = 14,12.

0,567 einer anderen Bereitung, derſelben die I. pag. 191 erwähnt, kaum eine Reaction auf Silber zeigte und S = 1,63 als S^2O^2 enthielt, hinterließ eine unwägbare Menge unverbrennlichen Rückſtandes.

0,567 gab 47,5 CC N vor dem Verſuch bei 17°,7 u. 762,7 mm.
115 CC N nach „ „ „ 18° „ 761 „

N = 14,23.

Fügen wir hier bei, daß Völcker in einigen Verſuchen ſtets 14,0 — 14,4 fand, in Verſuchen, deren Einzelheiten er ohne Zweifel veröffentlichen wird, ſo dürfen wir annehmen, daß Protein aus Eiweiß, das durchaus keine Reaction auf Silber zeigt und ein Maximum S^2O^2 enthält, beſteht aus:

C	53,7
H	7,0
N	14,2
O	23,5
S	1,6

Digitized by Google

Wenn wir nun dieſe Zahlen um S^2O^2 reduciren, d. h. den Schwefel als S^2O^2 in Rechnung bringen und dieſe abziehen und für 100 berechnen, ſo erhalten wir:

			reducirt um S^2O^2
C	53,7	53,7	55,0
H	7,0	7,0	7,2
N	14,2	14,2	14,5
O	23,5	22,7	23,3
S	1,6		
	100,0	97,6	100,0

Dieſen Ausdruck halte ich für die wahre Zuſammenſetzung eines vollſtändig ſchwefelfreien Proteins; wie daraus hervorgeht, iſt er um 1½ % N verſchieden von demjenigen, den ich, Scherer, Dumas und Cahours dafür angegeben, um ½ bis 1 % N von dem, den ich vergangenes Jahr (Scheik. Onderz. Deel III. pag. 439) für ein ſchwefelenthaltendes Protein mitgetheilt habe.

Um dieſen Punkt nicht zu bemänteln, nach der Taktik des Mannes, der Anderer Fehler immer übertreibt und ſeine eigenen ruhig verſchweigt, ſetze ich es noch einmal deutlich auseinander:

Fehler bei der Stickſtoffbeſtimmung des Proteins von Dumas und Cahours, mir und Scherer, der unter Liebig's Leitung gearbeitet hat*):

1,5 %.

Fehler in meiner letzten Stickſtoffbeſtimmung des Proteins**):

0,5 bis 1 %.

*) Bulletin 1838, p. 110. Journ. de Pharm. Tom. 3, p. 11. Annalen d. Chem. u. Pharm. 1841. Bd. 40, p. 44.

**) Scheik. Onderz., Deel III. p. 439.

Digitized by Google

Fehler Fleitmann's, der unter Liebig's Leitung zuletzt Protein analysirt hat*):

1,5 %.

Fehler Laskowski's, der unter Liebig's Leitung vergangenes Jahr Protein analysirt hat**):

9,4 %.

Wahrer Stickstoffgehalt eines in jeder Bedeutung schwefelfreien Proteins, nach dem Versuch:

14,5 %.

In meinen früheren Bestimmungen ist dieser Fehler nicht entdeckt worden, weil ich alle die Verbindungen des Eiweißes mit Gerbsäure, Schwefelsäure, chloriger Säure, für Verbindungen des Proteins gehalten habe, indem ich die kleine Menge Schwefel außer Acht gelassen; es sind jedoch Verbindungen des Eiweißes und daher des Proteins mit SN^2H^4. Bei der Analyse aller dieser Verbindungen ist jedoch nicht ein einziger Fehler begangen worden; ich habe ihnen nur unrichtige Namen beigelegt. — Chlorit des Eiweißes enthält demnach mehr Stickstoff als Proteinchlorit, weil in ersterem SN^2H^4 vorkommt, was früher nicht bekannt war.

Außer in der Stickstoffbestimmung des Proteins selbst ist in der Zusammensetzung dessen Verbindungen mit Säuren nichts zu verändern, als die Namen.

---

*) Annalen d. Chem. u. Pharm., Januar 1847.

**) Ebendas. Mai 1846.

Digitized by Google

Zusammensetzung des Eiweißes.

Ehe ich aus der jetzt mitgetheilten Zusammensetzung des Proteins Folgerungen ableite, will ich es mit dem Körper, aus dem es entstanden ist, nämlich mit Hühnereiweiß selbst vergleichen.

Nach Rüling (Annal. Juni 1846, p. 309) gibt Hühnereiweiß, bei 140° getrocknet:

C 53,4
H 7,0

Nach meinen Versuchen (Scheik. Onderz. Deel III, p. 385) nach C = 75,12.

C 53,5
H 7,0.

Hierüber wird demnach kein Zweifel mehr sein. Der Stickstoff, den ich = 15,7 (a. a. O.) angab, war nach 88,518 berechnet; gegenwärtig nach 87,5 berechnet, wird derselbe 15,5 %; diese Quantität findet in allen andern Versuchen Bestätigung. Den Phosphorgehalt nehme ich = 0,43% an; diese Angabe wird in einem spätern Artikel geprüft werden, in dem ich die verschiedenen Methoden der Phosphorbestimmungen vergleichen werde. — Der Schwefelgehalt steht fest = 1,6 %.

Die Zusammensetzung des Eiweißes und von Eiweißprotein mit S^2O^2 ist also (C = 75,12):

Eiweiß.	Protein aus Eiweiß mit S^2O^2.
C 53,5	53,7
H 7,0	7,0
N 15,5	14,2
O 22,0	23,5
Ph 0,4	
S 1,6	1,6.

Digitized by Google

Eine Vergleichung des Proteins aus Eiweiß, mit Eiweiß selbst zeigt, daß C und H unverändert geblieben, N aber in Eiweiß höher, O im Gegentheil niedriger geworden, der Phosphor ausgetreten ist und der Schwefel eine andere Verbindung eingegangen bei der Verwandlung des Eiweißes in Protein.

Die Größe der Differenzen ist sich nahebei gleich:

$$\begin{aligned} &N\ 15{,}5 - 14{,}2 = 1{,}3 \\ &O\ 23{,}5 - 22{,}0 = 1{,}5 \\ &S \qquad\qquad\ = 1{,}6. \end{aligned}$$

Die Differenz des O und die Quantität S dürfen als gleich betrachtet werden. N = 1,3 ist hiervon um 0,2 à 0,3 verschieden. Wäre diese Differenz ausgeglichen, so besäßen wir den Schlüssel zu dem Ganzen.

Es sind hier folgende Fälle möglich*):

Daß 0,4 % Ph und 1,3 % N austreten und dafür ebenso viel Sauerstoff aufgenommen wird, oder daß auch Wasserstoff austritt. Die obenerwähnte Ammoniakentwicklung bei der Proteinbereitung, und die andern dort erwähnten Gründe lassen allein das letztere zu. Bei Eiweiß kann dieß nicht in der Analyse bemerkbar werden, allein weiter unten wird aus vielen Beispielen der Schluß bestätigt werden, daß SN^2H^4 und $Ph^2N^2H^4$ austreten und an deren Stelle S^2O^2 tritt.

Wird nun Eiweiß um SN^2H^4 und $Ph^2N^2H^4$ reducirt, so erhalten wir dieselbe organische Gruppe, die zum Vorschein tritt, wenn wir Protein aus Eiweiß mit S^2O^2, um S^2O^2 reduciren.

---

*) Da bei dem Chlorit des Proteins pag. 193 weiter oben und später davon die Rede ist, daß C nicht austrete, sondern quantitativ beinahe vollkommen unverändert bleibe, wenn S wechselt, so ist kein anderer Fall möglich.

Digitized by Google

	Hühnereiweiß reducirt um SN^2H^4 u. $Ph^2N^2H^4$.			Protein aus Eiweiß reducirt um S^2O^2.
C	53,5	53,5	55,6	55,0
H	7,0	6,8	7,1	7,2
N	15,5	13,9	14,4	14,5
O	22,0	22,0	22,9	23,3
Ph	0,4			
S	1,6			
	100,0	96,2	100,0	100,0.

Die Uebereinstimmung, sehen wir, ist vollkommen.

Eiweiß aus Blutserum gibt wiederum vollkommen dasselbe. Das mittlere Resultat meiner Analyse des Eiweißes aus Blutserum, bei 130° getrocknet, ist (Scheik. Onderz. Deel III. pag. 385 und 386) (C = 75,12):

C 53,1
H 7,1.

Rüling fand für Eiweiß aus Serum bei 140° getrocknet (Annalen l. l. pag. 310):

C 53,1
H 7,0.

Auch hier findet demnach kein Unterschied Statt.

Ferner fand ich (N = 87,5):

N = 15,6
Ph = 0,3.

Der Schwefel betrug in meinen letzten Versuchen 1,08 %, und war durch Verbrennen mit Salpeter und kohlensaurem Kali bestimmt (Scheik. Onderz. Deel III. p. 460). Rüling erhielt durch Schmelzen mit Kali und Verbrennen mit Salpeter 1,3 % (Annalen l. l. p. 310).

Ich will sein Resultat für das wahre halten; Eiweiß aus Blutserum besteht demnach aus:

Digitized by Google

		Reducirt um $S^2N^2H^4$ u. $Ph^2N^2H^4$.	
C	53,4	53,4	55,1
H	7,1	6,9	7,1
N	15,6	14,4	14,8
O	22,3	22,3	23,0
Ph	0,3		
S	1,3		
	100,0	97,0	100,0.

Ehe wir in dieser Untersuchung weiter gehen, will ich es also für feststehend annehmen, daß die procentische Zusammensetzung des in jeder Bedeutung schwefelfreien Stoffes aus Protein von Eiweiß, aus Hühnereiweiß und Blutserum nach dem Versuch ist:

C	55,0	55,6	55,1
H	7,2	7,1	7,1
N	14,5	14,4	14,8
O	23,3	22,9	23,0.

Der Ausdruck, durch welchen diese Resultate vorgestellt werden, ist: $C^{36}H^{54}N^8O^{12} = C^{36}H^{50}N^8O^{10} + 2H^2O$.

Zu untersuchen, in wiefern dieser Ausdruck richtig ist, wird der Zweck eines Theils der folgenden Untersuchungen sein. Indessen erinnere ich schon hier daran, daß ein Protein, das 2,4 % S^2O^2 enthält, bezeichnet wird durch $5\,C^{36}H^{54}N^8O^{12} + S^2O^2$, während Eiweiß, wo nur Schwefel in die Formel aufgenommen ist, vorgestellt kann werden durch

$$5\,C^{36}H^{52}N^8O^{11} + 2\,SN^2H^4.$$

Schwefelfreies Protein.

	At.	berechnet
C	36	54,7
H	54	6,8
N	8	14,2
O	12	24,3.

Digitized by Google

Protein aus Eiweiß mit S^2O^2 = 1,6 % S.

	At.	berechnet
C	36	53,4
H	54	6,7
N	8	13,9
O	12	23,7
S^2O^2	0,2	2,3

Eiweiß.

	At.	berechnet
C	36	53,8
H	53,7	6,7
N	8,85	15,6
O	11	21,9
Ph	0,05	0,5
S	0,4	1,6

$= 20\,(C^{36}H^{52}N^8O^{11}) + 8\,SN^2H^4 + Ph^2N^2H^4.$

Kemp nennt dieß einen Kunstgriff (Ann. d. Chem. und Pharm. Octbr. 1846, pag. 106). Was Jeder thun kann, verdient diesen Namen nicht. Ich gebe der Sache keinen höhern Werth, als den, welchen man gewöhnlich empirischen Formeln beilegt. Spätere Forschungen können sie möglicher Weise umändern.

Nach dieser Vorstellungsweise besteht alsdann Eiweiß aus:

Sulphamid	3,2
Phosphamid	0,6
Proteinhydrat	96,2
	100,0.

Was die Uebereinstimmung anbetrifft zwischen der organischen Gruppe, aus C, H, N, O zusammengesetzt, die erhalten wird, wenn Eiweiß um SN^2H^4 und $Ph^2N^2H^4$ reducirt wird, und derjenige, wenn der Niederschlag aus der kalischen Eiweißlösung

Digitized by Google

um $S^2 O^2$ reducirt wird: so folgen weiter unten viele Beispiele von sehr verschiedenartigen Proteinverbindungen, aus welchen diese Uebereinstimmung deutlich werden wird. Daß in letzteren wirklich $S^2 O^2$ gefunden wird, ist oben mit annehmbaren Gründen belegt; es muß jetzt genauer untersucht werden, ob Gründe vorhanden, die erlauben, $SN^2 H^4$ in Eiweiß zu supponiren.

Beschreibung der Veränderung, die Eiweiß durch Kali und Chlor erleidet.

Es ist bekannt, daß Eiweiß, mit Kali von einer gewissen Concentration behandelt, und, wenn das Kali verdünnter ist, unter Mitwirkung einer erhöhten Temperatur, Ammoniak entwickelt. Hierbei wird das Eiweiß zugleich in der Weise zersetzt, daß in der Flüssigkeit essigsaures Bleioxyd eine Schwärzung hervorbringt. Ich habe mir früher vorgestellt, daß hierbei Schwefel austrete. Dies ist auch wirklich der Fall: es wird KS und $S^2 O^2$ KO gebildet, wie ich dieses Scheik. Onderz. Deel III. pag. 404 gezeigt habe. Aber in dieser Zersetzung allein ist die eigentliche Einwirkung des Kali's nicht begründet. Es müssen hier zwei Einflüsse unterschieden werden, die nicht zu trennen gewesen sein würden, wenn nicht der Unterschied zwischen Chlorit von Eiweiß und Chlorit von Protein erkannt worden wäre; wenn nicht festgestellt worden wäre, daß der nicht auf Silber reagirende Schwefel in dem Niederschlage aus der Kalilösung als $S^2 O^2$ enthalten wäre.

Chlor lange in Eiweiß geleitet, schlägt alles vorhandene Eiweiß nieder, der Niederschlag enthält allen Schwefel, jedoch in einer Form, in der er nicht auf Silber reagirt. In der

Digitized by Google

Flüſſigkeit findet man Salmiak. Das Ammoniak iſt daher die einzige Subſtanz, die gebildet worden und aus der Verbindung getreten iſt*).

Unter Waſſerſetzung iſt nun $Cl^2 O^3$ gebildet, deßhalb auch $Cl^2 H^2$ entſtanden und iſt demnach der Salmiak hier entſtanden aus $N^2 H^6 + Cl^2 H^2$.

Es iſt alſo nur Ammoniak ausgetreten, der Stickſtoff iſt in der organiſchen Geuppe niedriger geworden, jedoch um eine ſo geringe Quantität, daß der Verſuch keinen Aufſchluß über den ausgetretenen Waſſerſtoff geben kann; der Kohlenſtoff iſt unverändert geblieben, der Schwefel gleichfalls, er hat aber andere Eigenſchaften erlangt: das iſt es, was in Verbindung mit der Ammoniakentwicklung bei der Einwirkung des Kali's in Anſchlag gebracht werden muß.

Wird Oxamid mit Kali erwärmt, ſo entſteht Ammoniak und Oxalſäure; findet die Erwärmung mit Schwefelſäure Statt, ſo erhält man wieder Ammoniak und Oxalſäure. Ebenſo verhält es ſich mit allen Amiden.

Die ganze Einwirkung des Kali's und des Chlors auf Eiweiß iſt erklärt, wenn darin Schwefelamid vorkommt. Beginnen wir mit dem Chlor. Es wird Ammoniak frei gemacht; der Schwefel bleibt quantitativ unverändert, er nimmt aber den Charakter einer Sauerſtoffſäure von $S^2 O^2$ an, wie dieß aus der Einwirkung des Kali's hervorgeht. Deßhalb wird das Chlor hier ſcheidend wirken, das Sulphamid frei machen und aus $S^2 N^4 H^8 + H^4 O^2 = 2 N^2 H^6$ und $S^2 O^2$ erzeugen.

Das Ammoniak verbindet ſich mit der Salzſäure, die unterſchwefelige Säure mit dem Protein. Man findet in der Flüſſigkeit keine Schwefelſäure, wenn man von ſchwefelſauren Salzen befreites Eiweiß angewendet hat.

*) Bulletin 1839. p. 402.

Digitized by Google

Die Analyse des Proteinchlorits gestattet keine andere Annahme, als daß darin $S^2 O^2$ vorkomme.

So einfach ist die Einwirkung des Kali's auf Eiweiß nicht: sie ist zweifach. $SN^2 H^4$ unter der Einwirkung von KO und $H^2 O$ liefert aus

$$S^2 N^4 H^8 + H^4 O^2 = 2 N^2 H^6 \text{ und } S^2 O^2,$$

wovon ersteres entweicht, letzteres sich theils mit Kali, theils mit dem Niederschlage, der sogleich mit Essigsäure erzeugt wird, vereinigt.

Hierin besteht ein Theil der Einwirkung, allein damit ist die Bildung des KS nicht erklärt. Eine beträchtliche Menge des Sulphamid muß selbst auf eine andere Weise zersetzt werden, denn es wird viel KS gebildet. — Diese Zersetzung findet ihre Erklärung, wenn wir die Flüssigkeit untersuchen, aus der der Niederschlag mit Essigsäure abgeschieden worden ist. Sie enthält viel Protein aufgelöst; Protein jedoch, das weniger $S^2 O^2$ enthält, als der Niederschlag, selbst bis zu der Hälfte weniger, nämlich als Schwefel = 0,8 %.

Ein Theil $S^2 O^2$ tritt deßhalb nicht mit Protein in Verbindung, sondern verbindet sich mit KO zu $S^2 O^2 KO$. Eine bekannte Eigenschaft des Hyposulphite besteht nun darin, in der Wärme zersetzt zu werden. $S^2 O^2 Ca O$ wird über 60° in $SO^2 Ca O$ und S verwandelt. Unterschwefeligsaures Kali mit einem Ueberschuß von Kali erwärmt, wird jedoch nicht in Schwefelkalium verwandelt, weßhalb die Entstehung des KS als die Folge einer unregelmäßigen Zersetzung betrachtet werden muß.

Bei dieser Reaction hat man demnach nur in einer Nebenzersetzung ein Zeichen der sogenannten Entschwefelung. Sie könnte sehr wohl nicht stattfinden und die sogenannte Entschwefelung doch vor sich gehen. Ja, ich zweifele nicht daran, daß es eine bestimmte Lauge und bestimmte Temperatur gibt,

Digitized by Google

wobei nur $S^2 O^2$ und $N^2 H^6$ gebildet wird und kein KS entſteht. —

Wie dem auch ſei: die normale Zerſetzung liefert $N^2 H^6$ und $S^2 O^2$; die anomale KS, ſowie die normale Zerſetzung von $C^4 H^6 O^3$, Na O — $C^3 H^6 O$ und CO^2 Na O liefert, während inzwiſchen viele Nebenprodukte dabei erzeugt werden. Das Kalium, das eine ſo ſtarke Verwandtſchaft zu S hat, muß nothwendig die geregelte Zerſetzung des $SN^2 H^4$ ſtören.

Aber, könnte man ſagen, dieß iſt alles reine Spekulation; ſelbſt nicht einmal die Exiſtenz des $SN^2 H^4$ iſt bewieſen. Ich antworte hierauf: alle Analyſen und alle Reaktionen beſtätigen dieſe Vorſtellung, oder vielmehr aus allen Analyſen und allen Reaktionen läßt ſich nichts anderes ableiten, als eine Verbindung von $SN^2 H^4$ mit Protein, nämlich was den Schwefel anbetrifft.

Und was die Exiſtenz des $SN^2 H^4$ anbetrifft: ſo braucht das iſolirte Beſtehen dieſer Gruppe nicht bewieſen zu werden, um die erwähnte Vorſtellung zu bewähren.

Wir beſitzen inzwiſchen Mittel, darnach zu ſtreben, $SN^2 H^4$ zu bereiten. 2 ($C^2 N^2 H^4 O^2$), das iſt 2 aeq. Oxamid, und $S^2 O^2$, KO + KO drücken aus 2 ($C^2 O^3$, KO) + 2 $SN^2 H^4$. Auf dieſe oder ähnliche Weiſe muß es glücken, Sulphamid darzuſtellen. Ich habe gegenwärtig nicht darnach geſtrebt, weil es den Werth der Hauptſache nicht erhöht, Sulphamid in iſolirtem Zuſtand darzuſtellen. Worauf es hier ankommt, iſt: 1) die Ammoniakentwicklung, ſobald der Schwefel eine andere Form annimmt; 2) die Veränderung der Form der Schwefelverbindung, nämlich die Veränderung, in der die Verbindung nicht auf Silber und Blei reagirt; 3) das Entſtehen der Formveränderung der Schwefelverbindung durch Kali, Chlor, ſchwefelige Säure (ſiehe weiter unten); 4) die vollſtändige Uebereinſtimmung in C H N O, nach der Reduction von $S^2 O^2$ oder

Digitized by Google

SN^2H^4; 5) die Möglichkeit, den Schwefelgehalt durch Mittel zu erhöhen, wodurch S^2O^2 angeboten wird; 6) die bekannte Reaction der Amide im Allgemeinen, die hier aus 2 (SN^2H^4, H^2O) kein anderes Produkt als S^2O^2 und $2\,N^2H^6$ liefert; 7) die Verminderung des N, die Erhöhung des O, das Unverändertbleiben des S in dem Niederschlag.

Es bleibt ein Punkt übrig, der noch Erwägung erheischt, nämlich: ist in dem Protein der Schwefel, der nicht auf Silber reagirt, in der That als S^2O^2 enthalten, oder ist er darin als SO^3 oder SO^2 zugegen?

Für Schwefelsäure spricht kein einziger Grund; für schwefelige Säure können einige Gründe angeführt werden, weil viele Verhältnisse, denen Eiweiß bei der sogenannten Entschwefelung ausgesetzt ist, ebenso gut Veranlassung zum Entstehen von SO^2, als von S^2O^2, geben können. Ich habe jedoch aus erwähnten Ursachen S^2O^2 als die richtige Vorstellung gewählt. Jedenfalls ist es eine Oxy-Schwefelverbindung, und alles deutet darauf hin, S^2O^2 und keine andere anzunehmen.

Wäre es SO^2, so würden die analytischen Resultate geringen Unterschied liefern. Z. B.:

Protein mit SO^2 (p. 202).		reducirt um SO^2.
C 53,7	53,7	55,5
H 7,0	7,0	7,2
N 14,2	14,2	14,7
O 23,5	21,9	22,6
S 1,6		
100,0	96,8	100,0.

Schwieriger ist es, in Betreff des Phosphamids schlagende Beweise zu geben. Wird $Ph^2N^2H^4$ durch H^2O zersetzt, so entsteht N^2H^6, welches entweicht, und Ph^2O, die

Digitized by Google

in der Flüſſigkeit zurückbleibt. Es iſt mir keine Reaction bekannt, durch welche letztere unter den Umſtänden, worunter dieſe unterphosphorige Säure hier frei wird, nachzuweiſen iſt.

Die Gründe, auf welchen die Meinung beruht, daß der Phosphor hier dieſelbe Stellung einnimmt, wie der Schwefel, würden äußerſt ſchwach ſein, wenn nicht Legumin hierbei in Betracht käme. 0,4 % Phosphor verurſachen in dem Verſuch keinen Unterſchied in dem Stickſtoff- oder Waſſergehalt, weßhalb hinſichtlich des Eiweißes und Fibrins der Beweis nicht geliefert werden kann, daß der Phosphor darin als Phosphamid angetroffen wird. Ich habe dies von Legumin durch Induktion auf Albumin und Fibrin übergetragen, und verſchiebe deßhalb die Abhandlung dieſes Punktes, bis daß Prof. Norton, der im hieſigen Laboratorium mit Legumin beſchäftigt iſt, ſeine Analyſen des Legumins veröffentlicht haben wird.

Inzwiſchen haben wir für Fibrin und Albumin einige Gründe, die Erwähnung verdienen.

Vorerſt iſt der Phosphor, den dieſelben enthalten, zweifacher Natur; er iſt theilweiſe als Phosphorſäure, verbunden mit Kalk, darin enthalten. Durch Salzſäure kann die Phosphorſäure entfernt und auch die Quantität derſelben beſtimmt werden. Auf keine Weiſe erhält man jedoch durch die Zerſetzung des Eiweißes oder Fibrins mit Salzſäure die Menge Phosphorſäure, die die Zerſetzung mit Salzpeterſäure liefert. Ein Theil Phosphor iſt deßhalb nicht als Phosphorſäure darin vorhanden.

Allein er kann nun noch für alles andere, nur nicht für Phosphamid gehalten werden. Es findet ſich jedoch eine Reaction, die Erwähnung verdient, nämlich die Entwickelung von Phosphorwaſſerſtoffgas bei der Präcipitation des Proteins aus der Kalilauge vermittelſt Eſſigſäure. Dieſe Entwickelung iſt, wiewohl ſchwach, doch unverkennbar. Sie findet auch während

Digitized by Google

der ganzen Periode der Sulphamidzerſetzung ſtatt und hält gleichen Schritt mit der Entwickelung des Schwefelwaſſerſtoffgaſes. Rührt ſie wirklich von Sulphamid her, ſo iſt ſie Folge einer ſecundären Zerſetzung und ebenſo wie die von Schwefelwaſſerſtoffgas nicht von einer urſprünglichen.

Bei Legumin wird dieſer Punkt genauer behandelt werden. In demſelben kommt die größte Menge Phosphor vor und es muß deßhalb die am ſtärkſten ſprechenden, treffendſten Gründe liefern.

Weidenbuſch hat behauptet, daß aller Phosphor in den eiweißartigen Körpern darin an Kalk als Phosphorſäure gebunden ſei (Ann. d. Chem u. Pharm. März, 1847). Es iſt leicht, das Gegentheil hiervon nachzuweiſen, obſchon man erkennen muß, daß die Beſtimmungen ſolcher geringen Quantitäten Phosphors noch größeren Schwierigkeiten unterworfen iſt, als die Beſtimmungen ſehr kleiner Mengen Schwefels in dieſen Körpern. Ich muß alſo auf die Möglichkeit aufmerkſam machen, daß der Phosphorgehalt, bei Anwendung einer beſſern Methode, als die gegenwärtig bekannte, eine, wiewohl auch dann nur geringe, Abänderung erleiden mag.

Einwirkung der ſchwefeligen Säure auf Eiweiß.

Die Reaction des Eiweißes auf Silberblech und auf Bleiſalze unter dem Einfluß der Wärme und der Alkalien kann, außer durch Kali und die atmoſphäriſche Luft, auch durch Chlor vernichtet werden. Schwefelige Säure bewirkt daſſelbe.

Es wurde coagulirtes Hühnereiweiß in ſehr verdünnter

Digitized by Google

Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur aufgelöst, so daß keine Reaction von H^2S entstand, und essigsaures Bleioxyd, zu einem Theil der Flüssigkeit tropfenweise zugesetzt, nicht die mindeste Färbung hervorbrachte. In die nach einigen Tagen vollendete Auflösung wurde SO^2 geleitet; der Niederschlag wurde in der SO^2 enthaltenen Flüssigkeit während 14 Tagen in einer zugestopften Flasche stehen gelassen, dann abfiltrirt, ausgewaschen und bei 120° getrocknet. Jede Reaktion auf Silberblech war verschwunden.

1,008 gab 0,163 Ba O, SO^3 oder

$$S = 2{,}22\,\%.$$

Ziehen wir hiervon 1,6 % S, das ist, die ursprünglich in Eiweiß enthaltene Menge, ab, so bleibt eine Quantität von 0,6 % S übrig, die von der schwefeligen Säure herrührt. Es läßt sich nicht bestimmen, auf welche Weise der Schwefel in dieser Verbindung enthalten ist. Ich erwähne das Mitgetheilte nur, weil die Reaction des ursprünglichen Schwefels auf Silberblech durch die schwefelige Säure verschwindet und deßhalb SN^2H^4 von SO^2 zersetzt wird. Die Flüssigkeit enthielt Ammoniak.

Da kein einziger Grund vorhanden, Schwefelammonium in Eiweiß anzunehmen, so bleibt uns nichts übrig, als Sulphamid; indem die schwefelige Säure im Stande ist, dieses zu zersetzen, so stimmt auch diese Reaction vollständig mit den analytischen Resultaten überein, wobei N vermindert wird, O zunimmt und S unverändert bleibt, während die kleine Differenz im H, wenigstens bei Eiweiß, unmerklich ist.

Digitized by Google

Schnelle Bereitungsweise von Protein mit $S^2 O^2$.

Da wir nun wissen, daß aus Eiweiß unter dem Einflusse eines Alkalis und erhöhter Temperatur, unter der Einwirkung der Luft und nach der Präcipitation mit Essigsäure, Protein erhalten wird, Protein mit einer Menge $S^2 O^2$, aber damit in veränderlichen Quantitäten verbunden, ist es wünschenswerth eine Methode kennen zu lernen, durch welche wir eine bestimmte Verbindung und in kürzerer Zeit erzielen können. Dieß geschieht vermittelst schwefeliger Säure. Man löst Eiweiß in einer Lauge von $1/200$ in der Wärme auf, und nachdem die Flüssigkeit, nach der vollkommenen Auflösung des Eiweißes 3 bis 4 Stunden auf dem Wasserbade erhalten, die stärkste Schwefelreaction auf essigsaures Blei zeigt, leitet man in diese noch warme Masse solange SO^2, bis ein wenig Protein gefällt wird. Man filtrirt dieß warm ab, wodurch man eine vollkommen helle, farblose, schnell filtrirende Flüssigkeit erhält, aus der man mit Essigsäure Protein niederschlägt; es enthält alsdann gerade 2,4% $S^2 O^2$. Die von dem erhaltenen Protein abfiltrirte Flüssigkeit kann zu denselben Zwecken dienen, wie diejenige, die erhalten wird, wenn die Kalilauge lange der Luft ausgesetzt worden ist; sie enthält indessen schwefeligsaures Kali.

Das nach dieser Methode dargestellte Protein mit 2,4% $S^2 O^2$ hat eine rein weiße Farbe und ist in keiner Hinsicht verschieden von dem Protein, das ich in der Scheik. Onderz. Deel III. p. 439 als schwefelhaltiges Protein erwähnt habe.

Alle Eigenschaften dieses Proteins mit $S^2 O^2$ kommen mit

Digitized by Google

den allgemeinen Eigenschaften, die den eiweißartigen Körpern eigenthümlich sind, überein. Nachdem es mit Alkohol ausgekocht ist, ist es darin beinahe unlöslich, ebenso in Wasser; unlöslich in Aether u. s. w.; mit einem Worte: es besitzt alle Eigenschaften, die ich daran vor neun Jahren gefunden und die ich vergangenes Jahr Scheik. Onderz. Deel III. pag. 400 noch einmal wiederholt habe, nicht eine einzige ausgenommen. Mit Eiweiß hat es die größte Uebereinstimmung, indem in den meisten Versuchen, Eiweiß dafür genommen werden kann. Die geringen Mengen $S^2 O^2$ in Protein und $SN^2 H^4$ und $Ph^2 N^2 H^4$ in Eiweiß ändern die meisten Eigenschaften nicht; nur die, welche von diesen drei Körpern geradezu abhängen, werden darin unterschieden.

Aus denselben Gründen zeigen alle eiweißartigen Körper die allgemeinen Eigenschaften des Proteins in Verbindung mit 2,4% $S^2 O^2$, wie z. B. Fibrin, Cahein ꝛc., oder auch Haare, Horn ꝛc. Die allgemeinen Eigenschaften sind bedingt durch das Gelbwerden der mit Salpetersäure benetzten Substanzen, die violette Färbung mit Salzsäure, die Einwirkung der Schwefelsäure, des Chlors, Kali's ꝛc. ꝛc.

Selbst ein Unterschied in der Quantität $S^2 O^2$ bis $\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{4}$, veranlaßt keine merkbare Veränderung in den allgemeinen Eigenschaften des Proteins.

In Alkohol auflösliche, mit dem Protein gefällte Substanz.

Bei der gewöhnlichen Bereitungsweise des Proteins mit $S^2 O^2$ aus Eiweiß, wird zu gleicher Zeit ein in Alkohol löslicher Stoff mit niedergeschlagen. Bei dem Käsestoff ist die

Digitized by Google

Menge davon beträchtlich, aber auch bei Eiweiß iſt eine ſolche Quantität zugegen, daß die Natur derſelben erkannt werden muß. Beſonders bemerkt man dieſe Subſtanz in größerer Menge, wenn die Lauge zur Proteinbereitung concentrirt angewandt wird. Concentrirte Lauge bewirkt, daß das Protein in kochendem Alkohol zuſammenklebt, nach deſſen Entfernung es körnig, zuſammenhanglos zurückbleibt. Im kochenden Alkohol iſt dieſe Subſtanz auflöslich, beim Erkalten ſcheidet ſie ſich größtentheils wieder daraus ab, doch bleibt in dem kalten Alkohol eine ziemlich große Menge aufgelöſt. Die kochendheiße alkaliſche Auflöſung dieſer aus Eiweißprotein erhaltenen Subſtanz, hinterläßt beim Abdampfen einen Stoff, der, nachdem er durch Aether von anhängendem Fett befreit worden, die allgemeinen Eigenſchaften des Proteins zeigt.

Von Salpeterſäure wird er in Xanthoproteinſäure verwandelt und gibt mit Salzſäure die violette Subſtanz Bourdois und Caventou's.

Flüſſigkeit, aus der Protein niedergeſchlagen worden, bei Behandlung des Eiweißes mit warmer Kalilauge.

Die helle Flüſſigkeit, die bei der Behandlung von Eiweiß mit warmer Kalilauge, nach der Präcipitation des Proteins zurückbleibt, enthält verſchiedenartige Subſtanzen. Zuerſt eine in Waſſer lösliche organiſche Subſtanz, die die allgemeinen Eigenſchaften des Proteins beſitzt (durch Salpeterſäure gelb, durch Salzſäure violett, durch Cyaneiſenkalium gefällt zu werden ꝛc.) Sie enthält weniger $S^2 O^2$ als Protein. Leitet man Chlor in die Flüſſigkeit, ſo erhält man vollkommen die-

Digitized by Google

ſelbe organiſche Gruppe, diejenige, die der Niederſchlag mit Eſſigſäure darſtellt (ſiehe weiter unten). Die Quantität des durch Chlor bewirkten Niederſchlags iſt um ſo größer, jenachdem man, bei der Entſchwefelung mit einer concentrirteren Lauge, weniger Niederſchlag mit Eſſigſäure erhalten hat.

Die in der Flüſſigkeit vorhandene, proteinartige, organiſche Subſtanz iſt jedoch keine einfache Verbindung. Wenn man nämlich, die von Eſſigſäure ſauere Flüſſigkeit mit Kali ſättigt und eſſigſaures Kupfer zuſetzt, ſo erhält man nur einen verhältnißmäßig geringen Niederſchlag; er iſt viel geringer als derjenige, den Chlor erzeigt. Scheidet man den Kupfernieder-ſchlag ab, ſo bewirkt Kali dennoch in der kupferhaltigen Flüſ-ſigkeit keinen neuen Niederſchlag; die Flüſſigkeit bleibt klar und wird violett, als wenn man Traubenzucker mit einem Kupferſalze gemengt, mit Kali vermiſcht hätte, eine Reaktion, die Leimzucker vollkommen in derſelben Weiſe zeigt.

Salze des Proteins und der Protein-verbindung.

Da nun die Zuſammenſetzung des Eiweißes beſſer bekannt iſt, iſt leicht der Unterſchied zwiſchen den Salzen des Proteins, als baſiſchen Körper und Eiweiß, feſtzuſtellen. Sie nähern ſich in vieler Hinſicht, ſind aber doch nicht dieſelben Subſtanzen. Man erkennt ſie an der Abweſenheit oder der Gegenwart der Schwefelreaktion auf Silberblech. Die Quantität $S^2 O^2$, die in den Proteinſalzen vorkommt, iſt verſchieden, jenachdem die Quelle des Proteins verſchieden iſt. Sie kann zuweilen Einfluß auf die Zuſammenſetzung ausüben, aber ſehr oft iſt ſie ganz unbedeutend. — Die Eigenſchaften

Digitized by Google

der Proteinſalze und der Eiweißſalze ſind beinahe dieſelben, ſie zeigen nämlich die allgemeinen Eigenſchaften der eiweißartigen Körper.

Ich habe früher den Unterſchied zwiſchen Verbindungen des Proteins mit Säuren und des Eiweißes mit Säuren zu wenig berückſichtigt und will jetzt dieſen Unterſchied andeuten und ſogleich die Reſultate meiner alten Verſuche nach der gegenwärtig dem Protein beigelegten Formel reduciren.

Aus einer großen Anzahl von Verſuchen iſt es hervorgegangen, daß Eiweiß die zweifache Rolle einer Säure und einer Baſis ſpielt. Die Quantität der Baſis jedoch, mit der es ſich verbinden kann, iſt äußerſt gering und es iſt deßhalb, weil dieſen Verbindungen ſo vielerlei verunreinigende Subſtanzen anhängen, für jetzt undenkbar, reine Albuminate der Metalloxyde darzuſtellen. Protein kann ebenſowenig vollkommen von fixen Stoffen befreit werden, weßhalb ich es nicht verſucht habe, die Salze zu analyſiren, in denen Protein die Rolle einer Säure einnimmt. — Indeſſen laſſen ſich dieſelben leicht bereiten. Eine Proteinlöſung in Kali oder Ammoniak liefert mit Kupfer-, Blei-, Silberſalzen ꝛc. reichliche Niederſchläge, in denen jedoch nur wenig Metallbaſe, nämlich 2—3% enthalten iſt *).

*) Ebenſo verhält es ſich mit Schwefelmetallen. Wendet man bei der Proteinbereitung Metallſalze oder Oxyde, oder Metalle, z. B. Eiſen, Blei, Kupfer, Silber, oder deren Oxyde und Salze, an, ſo werden ſie zum Theil in Schwefelmetalle verwandelt, von welchen letztern ein Theil in der Flüſſigkeit aufgelöſt bleibt (ſ. p. 193 weiter oben). Die Menge davon iſt ſehr gering, aber bemerkbar. Bei Anwendung von Kupfer bewirkt das Schwefelmetall, das in einem Minimum in der Kali-Proteinlauge aufgelöſt iſt, eine bemerkenswerthe Farbenabänderung nach 2 bis 3 Tagen; die Flüſſigkeit wird nämlich ſehr ſchön dunkelviolett. Um dieſe Flüſſigkeit zu erhalten, digerire man Eiweiß mit einer verdünnten Kalilauge und Kupferfeile auf dem Waſſerbade, filterire das

Digitized by Google

Durchaus verſchieden verhalten ſich die Säuren. Einige derſelben verbinden ſich mit Protein in ſolcher Menge, daß man bei der Analyſe dieſen Verbindungen Vertrauen ſchenken kann. — Dieſe Salze können bis jetzt nicht völlig frei von S^2O^2 erhalten werden, allein wir kennen doch einige, die dieſe Säure in einer ſo äußerſt geringen Menge enthalten, daß derjenige, der dieſe Salze als unreine Körper verwerfen wollte, als Körper, die unſerer Unterſuchung unwürdig wären, nicht wenig aus der Wiſſenſchaft ſtreichen müßte. Man gebe ſich nur Rechenſchaft von die Quantität S^2O^2, die darin enthalten iſt. — Es kann nicht bezweifelt werden, daß dieſe S^2O^2 einen Theil der organiſchen Gruppe ſättigt, allein wir dürfen ſehr wohl Zweifel daran hegen, daß ſie zum Theil die Stelle einer Säure einnehme, ſodaß z. B., wenn Protein mit Gerbſäure geſättigt wird, das Protein vertheilt ſei zwiſchen der Gerbſäure und der unterſchwefeligen Säure. Es iſt ſchwer, hierüber eine auf Verſuche gegründete Entſcheidung zu geben; was jedoch davon zu halten iſt, wird aus dem Folgenden weiter unten klar werden.

Die Sättigungscapacität des Eiweißproteins und des Eiweiß ſelbſt iſt beinahe vollkommen gleich. Iſt Protein aus Eiweiß mit S^2O^2 geſättigt, das heißt, hat es davon ſo viel aufgenommen, als es kann — und dieß beträgt 2,4% — ſo iſt beinahe kein Unterſchied in der Sättigungscapacität des

---

Schwefelkupfer ab und laſſe die Flüſſigkeit an der Luft ſtehen. Sehr bald nimmt die Flüſſigkeit die genannte Farbe an, deren Natur ich nicht weiter verfolgt habe.

Einige baſiſche Salze werden auch von Protein oder deſſen Verbindungen in einem Minimum aufgenommen, z. B. phosphorſaurer Kalk u. ſ. w. Alle dieſe Verbindungen ſind beſchwerlich von Protein zu trennen, doch wenige ſo ſchwer, wie Sulphamid oder unterſchwefelige Säure.

Digitized by Google

Eiweißes und eines solchen mit $S^2 O^2$ gesättigten Proteins, bemerkbar, weil dieser Unterschied unbedeutend ist*).

Ich will einige Salze des Proteins von Eiweiß und auch von Fibrin u. s. w. abhandeln und dieselben in das Licht stellen, in denen sie stehen müssen.

Schwefelsaures Protein und schwefelsaures Eiweiß.

Die genaue Bestimmung der Schwefelsäure, die sich mit Protein oder Eiweiß verbindet, ist mit einigen Schwierigkeiten verknüpft, weil man nicht genau die Menge $S^2 O^2$ in Protein und $S N^2 H^4$ in Eiweiß kennt, die nach der Einwirkung der Schwefelsäure damit verbunden bleibt. Man kann daher nur annähernd das Aequivalentgewicht des Proteins aus Eiweiß aus dieser Schwefelsäureverbindung ableiten. Allein da $S^2 O^2$ sehr schwer von der organischen Gruppe zu trennen ist und der Schwefel des $S N^2 H^4$, als Schwefel zurückbleibt, wenn man die Substanzen nicht zu lange oder nicht zu stark mit Salpetersäure zersetzt, so läßt sich schwefelsaures Protein oder schwefelsaures Eiweiß, mit Salpetersäure in der Weise zersetzen, daß die Flüssigkeit nur die präexistirende Schwefelsäure, und nicht die, welche neu gebildet werden könnte, enthält. Am besten ist es jedoch die schwefelsaure Verbindung mit Salzsäure zu zerlegen.

Ich erhielt dann auch bei der Analyse von Albuminsulphat**),

---

*) $S^2 N^4 H^8 = 800 : S^2 O^2 = 600$.

**) Diese, fälschlich Sulpho-Proteinsäure genannte Verbindung ist erwähnt Bulletin 1838, p. 119.

Digitized by Google

Krystallinsulphat *) und von Kaseinsulphat **) Resultate, die sich einander sehr nähern.

Man bereitet diese Verbindungen, indem man die getrockneten Substanzen mit reinem SO^3, H^2O anrührt, damit einige Stunden in Berührung läßt und mit Wasser niederschlägt und den erhaltenen Niederschlag auswäscht.

Die Zusammensetzung der drei genannten Substanzen, aus meinen frühern Versuchen abgeleitet ist die folgende: (C = 75,12; N = 87,5.)

Albuminsulphat.	
C	50,1
H	6,9
N	14,9
OS	19,8
SO^3	8,3.

Die Zusammensetzung von Krystallinsulphat zeigt:

8,63 % SO^3.

Kaseinsulphat, mit Salzsäure zersetzt und demnach frei von Schwefelsäure, die von SN^2H^4 herrühren könnte, gab:

8,45 % SO^3.

Die Unterschiede nun in der Zusammensetzung des Eiweißes, des Krystallstoffes und Käsestoffes sind unbedeutend und üben keinen Einfluß auf den gefundenen Schwefelsäuregehalt aus. Die Quantität von 8,5% SO^3 hängt demnach von dem Protein, das in all diesen Körpern vorhanden ist, ab und wird hier nur in unbemerkbarem Maaße durch die kleinen Unterschiede in dem Gehalte von SN^2H^4, der in diesen drei Substanzen nicht vollkommen derselbe ist, modifizirt.

*) Bulletin 1839, p. 195.
**) Ebendas. p. 11.

Digitized by Google

Berechnen wir nun die Zuſammenſetzung des ſchwefelſauren Eiweißes nach der gegenwärtig dem Eiweiß beigelegten Konſtitution, ſo erhalten wir, nach der Formel $C^{36} H^{50} N^8 O^{10} + (0{,}4\ SN^2 H^4) + SO^3, H^2 O$ (die geringe Menge Phosphamid iſt hier nicht ausgedrückt) eine Quantität von

$$9{,}1\%\ SO^3.$$

Die Zuſammenſetzung einer ſolchen Verbindung iſt alsdann:

	At.	berechnet.
C	36	49,3
H	53,6	6,1
N	8,8	14,0
O	11	20,0
S	0,4	1,5
SO^3	1	9,1
		100,0.

Die bei der Analyſe erhaltene Menge Schwefelſäure fiel zu niedrig aus, und in Folge davon C H N zu hoch; allein ich brauche mich hierin meiner alten Verſuche nicht zu ſchämen.

Ein **sulpho-albuminas argenti** und ein **sulpho-caseas argenti** *) gaben:

$$\left.\begin{matrix} SO^3 & 6{,}3 \\ Ag\,O & 19{,}7 \end{matrix}\right\} \%$$

alſo Quantitäten, die ſich an das jetzt hiervon zu Erwähnende, anſchließen.

Nur der Name dieſer Verbindungen muß verändert werden; was Sulpho-Proteinſäure genannt wurde, muß Albuminſulphat, Kaſeinſulphat, Kryſtallinſulphat ꝛc. genannt werden.

Um die Verbindung des Proteins mit SO^3 darzuſtel-

*) Bulletin 1839, p. 17.

Digitized by Google

len, wurde Eiweißprotein, worin 1,6% S als S^2O^2 enthalten, in reines SO^3, H^2O gebracht, damit vierundzwanzig Stunden lang, unter zeitweiligem Umrühren in Berührung gelassen, nach welcher Zeit die Substanz vollständig zu einer gelblichen dicken Flüssigkeit aufgelöst worden war. Darauf wurde sie in eine reichliche Menge Wassers entleert, wodurch sie fast weiß niedergeschlagen wurde; der Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt; die davon sehr leicht ablaufende, wasserhelle Flüssigkeit, enthält fast keine organische Substanz in Auflösung. Beim Abdampfen schwärzt sich diese Flüssigkeit sehr wenig; die organische Verbindung ist daher in dem säurehaltigen Wasser beinahe ganz unauflöslich; der Niederschlag wurde zuerst mit Wasser, darauf mit Alkohol so lange ausgewaschen, bis Chlorbarium in der Flüssigkeit keine Trübung mehr verursachte, worauf er bei 130° getrocknet wurde. Er stellte ein weißes, in Alkalien auflösliches Pulver dar und verhielt sich wie schwefelsaures Eiweiß.

0,994 gab 0,144 Ba O, SO^3
0,680 „ 1,294 CO^2 und 0,398 H^2O.

	gefunden	At.	berechnet
C	51,9	36	52,1
H	6,5	54	6,1
N		8	13,5
O		12	23,2
SO^3	5,0	½	4,8.

Es ist unzweifelhaft, daß hier S^2O^2 ausgetreten ist. Die ganze Quantität des schwefelsauren Baryts betrug so viel, daß sie 1,99% S voraussetzt. Die Verbindung enthielt nur 1,6% S als S^2O^2, deßhalb würden nur 0,33% S als SO^3 = 0,49% SO^3 hinzugetreten sein, wenn nicht S^2O^2 ausgetreten wäre. Diese Abscheidung kann nicht bezweifelt werden

Digitized by Google

und es muß demnach aller hier gefundener S als SO^3 betrachtet werden. Die Menge derſelben beträgt nur ½ aeq. auf 1 aeq. Proteinhydrat, die neutrale Verbindung iſt alſo unter dem Auswaſchen in eine baſiſche umgewandelt worden; die chlorige Säure und Gerbſäure geſtatten es nicht das Aequivalentgewicht des Proteins zu verdoppeln. Ich bezeichne deßhalb die erwähnte ſchwefelſaure Verbindung mit

$$2\,(C^{36}\,H^{54}\,N^{8}\,O^{12}) + SO^3.$$

Aus der Analyſe iſt nicht hervorgegangen, ob ½ aeq. Waſſer durch das ½ aeq. Schwefelſäure verdrängt worden iſt.

Salzſaures Eiweiß und ſalzſaures Protein.

Setzt man zu einer Eiweiß-, Fibrin- oder Caſeinlöſung ꝛc. Salzſäure, Schwefelſäure ꝛc., ſo fällt eine Verbindung des organiſchen Stoffes mit der angewandten Säure nieder. Früher habe ich zwei dieſer Verbindungen, nämlich die Verbindung mit Salzſäure und mit Schwefelſäure *) unterſucht. Verändern wir die Namen, ſo haben wir in dieſen Analyſen einen wahren Ausdruck für die Zuſammenſetzung dieſer Körper, von ſalzſaurem Eiweiß und ſchwefelſaurem Eiweiß.

In der ſalzſauren Verbindung (die ebenſo wie die ſchwefelſaure mit Alkohol ausgewaſchen werden muß) fand ich in 100 Th. $Cl^2\,H^2$ 3,66 — 3,80; mit 100 Th. im Mittel 3,9 und nach C 75,12 berechnet:

C 50,6
H 6,8.

*) Bulletin 1839, p. 21.

Digitized by Google

In der schwefelsauren Verbindung:

SO^3 4,17 %; mit 100 Th. 4,3

und

C 50,7

H 6,7.

Diese Verbindungen sind unter Verhältnissen entstanden, unter denen ein Ueberschuß von Säure zugegen war; nichts desto weniger ist nur wenig Säure mit der organischen Gruppe in Verbindung getreten.

Vergleichen wir diese Quantität mit der der unterschwefeligen Säure, die als Maximum mit dem Protein verbunden werden kann, nämlich mit 2,4 % oder mit 100 Theilen 2,5, was mit 1,6 % S übereinstimmt, so sehen wir, daß die erwähnten Quantitäten Salz- und Schwefelsäure gerade das Doppelte betragen; nämlich:

$2{,}5\ S^2\ O^2 : x = 600 : 455{,}5$

$x = 1{,}81\ Cl^2\ H^2 = \frac{1}{2}$ von 3,8.

$2{,}5\ S^2\ O^2 : x = 600 : 500$

$x = 2{,}1\ SO^3 = \frac{1}{2}$ von 4,2.

Die dargestellten schwefelsaure und salzsaure Verbindungen sind aber Verbindungen des Eiweißes, nicht des Proteins; aber die Sättigungscapacität dieser Substanzen ist so wenig verschieden, daß wir hier diese Differenz nicht bemerken können.

Die Zusammensetzung der genannten schwefelsauren Verbindung ist demnach:

5 aeq. Eiweiß und 2 aeq. $Cl^2\ H^2$;

die der schwefelsauren Verbindung:

5 aeq. Eiweiß und 2 aeq. SO^3;

beide in Hydratform.

Digitized by Google

Gerbsaures Eiweiß und gerbsaures Protein.

Wir müssen, ebenso wie wir eine Verbindung der Schwefelsäure mit Eiweiß und mit Protein unterschieden haben, auch bei allen andern Säuren diesen Unterschied festhalten.

Tröpfelt man in eine Verbindung des Proteins mit $S^2 O^2$ Gerbsäure, so erhält man gerbsaures Protein, in welchem die ganze Menge $S^2 O^2$ enthalten ist; setzt man Gerbsäure zu Eiweiß, so erhält man gerbsaures Eiweiß; in eine Fibrinlösung gerbsaures Fibrin ꝛc., welche Verbindungen also $SN^2 H^4$ enthalten.

Es muß deßhalb der Name der Verbindungen, die ich früher analysirt habe und die dadurch bereitet waren, daß Gerbsäure in Eiweiß getropft wurde, geändert werden *).

			At.	berechnet.
C = 75,12	C 54,2	53,4	54	53,9
N = 87,5	H 5,6	5,7	67,6	5,6
	N 10,5		8,8	10,2
	O		22	29,2
	S		0,4	1,1
				100,0

$$= C^{36} H^{50} N^8 O^{10} + (0{,}4\ SN^2 H^4) + H^2 O + C^{18} H^{10} O^9 + 2\ H^2 O.$$

Das ist Eiweiß mit Gerbsäure, die 1 aeq. Wasser gegen 1 aeq. Eiweiß ausgetauscht hat. Der darin vorkommende Schwefel reagirt auf Silber.

Diese alten Versuche sind demnach wiederum nicht zu verwerfen, nur ihre Bedeutung erleidet eine Veränderung.

*) Bulletin 1839. p. 18.

Digitized by Google

Ich habe jetzt ein gerbſaures Protein mit S^2O^2 bereitet, indem ich zu der Flüſſigkeit (die man erhält, wenn man ſchwefelige Säure durch die Kalilauge leitet, die mit Eiweiß erwärmt worden, und filtrirt, nachdem man erſt ein wenig Protein ausgefällt hat) Gerbſäure zuſetzte. Die Flüſſigkeit enthielt demnach noch die durch Eſſigſäure fällbare, ſowie die dadurch nicht fällbare organiſche Subſtanz. — Es wurde ungefähr die Hälfte des organiſchen Stoffes ausgefällt und der Niederſchlag abfiltrirt, A.; zu dem Filtrat wurde auf's Neue Gerbſäure, und zwar jetzt im Ueberſchuß, zugeſetzt und der Niederſchlag gleichfalls abfiltrirt, B.

A. 0,406 aſchenfrei gaben 0,802 CO^2.
0,747 gaben 64 CC feuchten N bei 12° und 757,8 mm.
0,960 gaben 0,069 Ba O, SO^3.

	gefunden	At.	berechnet
C	53,9	54	54,2
H		66	5,5
N	10,1	8	9,4
O		22	29,3
S^2O^2	1,5	0,2	1,6.

Dieß ſtellt vor:

$(C^{36}H^{52}N^8O^{11} + 0{,}2\,S^2O^2) + C^{18}H^{10}O^9 + 2\,H^2O.$

B. 0,530 aſchfrei gab 1,027 CO^2 und 0,234 H^2O.
0,652 gab 28,5 CC feuchten N bei 12° C u. 757,8 mm.
1,021 gab 0,032 Ba O, SO^3.

	gefunden	At.	berechnet
C	52,90	90	52,1
H	4,91	98	4,8
N	5,22	8	5,5
O	36,32	46	36,1
S^2O^2	0,65	0,15	0,5

oder $(C^{36}H^{52}N^8O^{11} + 0{,}15\,S^2O^2) + 3\,(C^{18}H^{10}O^9 + 3\,H^2O.$

Digitized by Google

Die Quantität Schwefel beträgt hier 0,43 %; sie ist geringer als jene der vorhergehenden Verbindung, in der eine gleich- große Menge enthalten ist, wie in Eiweiß; in beiden jedoch ist der Schwefel in der Form enthalten, in welcher er nicht auf Silber reagirt.

Protein verbindet sich deßhalb, ebenso wie Leim, mit verschiedenen Quantitäten Gerbsäure (Bulletin 1839, pag. 23). Die letztere Verbindung zeigt eine Unsicherheit von H^2O; ich erinnere, daß die Substanzen unter der Luftpumpe getrocknet wurden.

Aus diesen und aus meinen alten Versuchen geht wiederum hervor, daß das Aequivalentgewicht des Eiweißes und des Proteins durch den Versuch nicht zu unterscheiden ist. Dieser Unterschied muß durch die Reaction erkannt werden.

Einwirkung des Chlors auf Eiweiß.

Vermischt man Eiweiß mit Wasser, filtrirt durch Papier, und leitet man in die helle Flüssigkeit Chlor, so entsteht ein flockiger Niederschlag. Dieser Niederschlag ist zweifacher Natur, je nachdem man die Einwirkung des Chlors längere oder kürzere Zeit fortdauern läßt. Nach kurzer Einwirkung erhält man eine Verbindung der chlorigen Säure mit Eiweiß; nach längerer Einwirkung eine Verbindung der chlorigen Säure mit Protein und unterschwefeliger Säure. Man unterscheidet sie leicht daran, daß die erstere Verbindung auf Silberblech, mit Kali erwärmt, einen schwarzen Fleck bewirkt, die letztere dagegen nicht; beide liefern beim Verbrennen mit Kali und Salpeter Schwefelsäure. Die erstere Verbindung kann mit der zweiten, die letztere vermischt mit der ersteren vorkommen.

Digitized by Google

Leitet man jedoch nur $\frac{1}{2}$ — 1 Stunde lang Chlor in die Flüſſigkeit, ſo erhält man die erſtere rein; ſetzt man die Einwirkung des Chlors einige Tage fort, ſo erhält man die letztere rein. Am beſten wendet man hierzu eine geräumige Flaſche an, die man nur zum vierten Theile mit der Flüſſigkeit anfüllt. Es reicht alsdann hin, drei- bis viermal ein um den andern Tag eine Stunde lang Chlor einzuleiten und die mit Chlor gefüllte Flaſche dann und wann umzuſchütteln. Die Verbindung der chlorigen Säure mit Protein halte man nicht für rein, wenn ſie auf Silberblech, mit Kali erwärmt, noch die geringſte Reaction zeigt.

Eiweiß kann alſo auch durch Chlor die Schwefelreaction verlieren und ich glaube, daß es keine beſſere Verbindung oder Reaction irgend eines Stoffes geben kann, durch die man das, was wir hier über Protein mittheilen, beſſer zu prüfen im Stande iſt.

Fibrin, Caſein ꝛc. geben gleichfalls zweierlei Verbindungen: ein Chlorit des Fibrins, Caſeins und ein Proteinchlorit. Nach hinlänglich langer Einwirkung des Chlors entſteht immer Proteinchlorit, gleichviel, ob man Fibrin, Horn, Eiweiß, Fiſchbein, Caſein oder Haare angewandt habe. Das Sulphamid wird unter Waſſerzerſetzung zerlegt.

$$\begin{array}{l} 2\,SN^2\,H^4 + 2\,H^2\,O = \\ \quad S^2\,O^2 \qquad\quad 2\,N^2\,O^6. \end{array}$$

Das Ammoniak verbindet ſich mit $Cl^2\,H^2$ zu Salmiak; die Salzſäure entſteht aus Chlor unter Waſſerzerſetzung.

$$Cl^3 + 3\,H^2\,O = 3\,Cl^2\,H^2 + Cl^2\,O^3.$$

Die chlorige Säure und die unterſchwefelige Säure verbinden ſich mit der organiſchen Gruppe; erſtere in 1 oder 2 aeq., letztere niemals höher als in $\frac{1}{5}$ aeq., wohl aber niedriger, ſelbſt bis zu $\frac{1}{20}$ aeq. Die höheren Verbindungen,

Digitized by Google

die 1,5 bis 2,4 $S^2 O^2$ enthalten, werden aus Eiweiß und höheren Sulphamiden des Proteins, als Horn, Haare ꝛc., erzeugt; die niedrigeren aus den niedern Sulphamiden, z. B. Fibrin ꝛc. Beträgt der Schwefel des Sulphamids mehr als 1,6% des organischen Stoffes, so wird der Ueberschuß unter dem Einfluß des Chlors in Schwefelsäure umgewandelt; beträgt er so viel, oder weniger, so wird er vollständig in die Verbindung als $S^2 O^2$ aufgenommen. — Der geringe Gehalt von $S^2 O^2$ ist ebensowenig befremdend, als der geringe Gehalt von $SN^2 H^4$ in diesen Verbindungen. Die Verbindungen mit $\frac{1}{5}$, $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{20}$ $S^2 O^2$ sind vorzügliche Verbindungen; die Quantität für 100 Theile organischer Substanz beträgt:

2,4 1,2 0,6.

Chlor zerlegt die Verbindungen des Proteins mit $S^2 O^2$ nicht, wie lange man sie auch der Einwirkung desselben aussetzt. —

Chlorit des Eiweißes.

Außer den Schwefelbestimmungen halte ich neue Versuche, die Zusammensetzung des Chlorits des Eiweißes kennen zu lernen, für unnöthig, sondern glaube, dieselbe aus dem hierüber Mitgetheilten ableiten zu dürfen (Bulletin 1839, p. 400). Diese Substanz war bei 100° getrocknet.

Berechnen wir jetzt die in dem Bulletin erwähnten Zahlen nach, C = 75,12 und N = 87,5, so erhalten wir nach der jetzt mitgetheilten Formel für Protein $C^{36} H^{50} N^8 O^{10} + 2 H^2 O$; für die Zusammensetzung des Eiweißchlorits:

Digitized by Google

	gefunden		At.	berechnet
	I.	II.		
C	47,7	47,9	36	47,2
H	6,2	6,3	53,6	5,8
N	13,9	13,9	8,8	13,5
O			11	19,2
S			0,4	1,4
$Cl^2 O^3$	11,7	11,2	1	12,9

$= C^{36} H^{50} N^8 O^{10} + (0{,}4\ SN^2 H^4) + Cl^2 O^3, H^2 O.$

Es ist 1 aeq. Wasser ausgetreten und an dessen Stelle $Cl^2 O^3$ aufgenommen. Uebrigens findet man darin wieder Eiweiß, das ist: 10 Atome Protein mit 4 Atome Sulphamid, oder besser: 5 Atome Protein und 2 Atome Sulphamid.

Das Phosphamid habe ich hier nicht berücksichtigt, da dessen Quantität so gering ist, daß es hier keinen merklichen Einfluß ausüben kann.

Hat Kemp Eiweißchlorit und nicht Proteinchlorit analysirt (Annalen d. Chemie und Pharm., Octbr. 1846, p. 104), so hat er 0,16 bis 0,17 % S zu viel gefunden. Es ist in Eiweiß nur 1,6 % S enthalten, und ein Körper, der Eiweiß und 12,9 % $Cl^2 O^3$ enthält, kann demnach nicht dieselbe Quantität Schwefel enthalten, als Eiweiß selbst. Kemp fand 1,56 bis 1,57% Schwefel; in Eiweißchlorit kommt nicht mehr als 1,4% vor; in Proteinchlorit ist dieselbe Menge Schwefel, aber als $S^2 O^2$ enthalten, und hat also Kemp dasselbe analysirt, so hat er wiederum den Schwefelgehalt zu groß angegeben.

Ich lasse hier die alten Analysen des Chlorits des Fibrins I. und II., des Chlorits des Caseins III. und IV. folgen (Bulletin 1839, p. 400); berechnet nach C = 75,12.

Digitized by Google

	I.	II.	III.	IV.
C	47,9	48,0	48,1	48,1
H	6,1	6,3	6,4	6,4
N				
O				
S				
$Cl^2 O^4$	11,6		12,3.	

Sie bilden den Uebergang zu Proteinchlorit und unterscheiden sich in der procentischen Zusammensetzung wenig von demselben. Um jede Unsicherheit hinsichtlich der Chlorverbindung des Eiweißes zu beseitigen, wurde dieselbe jetzt auf's Neue dargestellt und untersucht.

Chlor bewirkte, eine Stunde lang in mit Wasser vermischtes Eiweiß geleitet, einen reichlichen Niederschlag, der ausgewaschen, zuerst an der Luft, sodann über Schwefelsäure getrocknet wurde. Hierbei bleibt 1 aeq. Wasser mehr zurück. Die Substanz reagirt stark auf Silberblech.

I. 0,565 gab 0,959 CO^2 und 0,320 $H^2 O$.
II. 0,620 „ 1,055 „ „ 0,347 „
0,548 gab 63 CC feuchten N bei 16° C und 757 mm.
1,171 „ 0,313 Ag Cl^2.
1,087 „ 0,100 Ba O, SO^3.

	I.	II.	At.	berechnet
C	46,34	46,45	36	46,3
H	6,29	6,22	55,6	5,9
N	13,28		8,8	13,2
O	21,69		12	20,9
S	1,30		0,4	1,3
$Cl^2 O^3$	11,10		1	12,7

$= C^{36} H^{50} N^8 O^{10}, 2 H^2 O, Cl^2 O^3 + 0,4 SN^2 H^4$,

das ist: 5 Atome Proteinchlorit + 2 Atome Sulphamid.

Digitized by Google

Weder meine älteren Versuche, noch diese neuen, liefern den Schlüssel zur Erkenntniß der eigentlichen Natur des Eiweißes; allein die früher angenommene Formel für diese Chlorverbindung bezeichnet vollständig, was Jeder bei Wiederholung der Versuche bestätigt finden wird. Die genannte Chlorverbindung, entstanden bei einer kurzen Einwirkung des Chlors auf Eiweiß, Fibrin ꝛc., muß also Chlorit des Eiweißes, Chlorit des Fibrins ꝛc. genannt werden, und nicht, wie früher, Proteinchlorit.

Proteinchlorit.

Wie schon erwähnt, verschwindet bei fortdauernder Einwirkung des Chlors auf Eiweiß die Reaction des Niederschlags auf Silber allmählig, das heißt: mit Kali auf Silberblech erhitzt, sieht man einen immer heller werdenden Fleck von Schwefelsilber, und endlich diesen ganz verschwinden. — Da nun beinahe alles Protein aus Eiweiß in Proteinchlorit verwandelt wird, so kann die Quantität Schwefelsäure, die man beim Verbrennen des Proteinchlorits aus Eiweiß mit Kali und Salpeter erhält, Aufschluß geben über die Quantität Schwefel, die in Eiweiß enthalten sein kann, und zugleich über die Stellung, die dieser Schwefel in dem einen und in dem andern Falle einnimmt.

Die Analyse dieses Chlorits ist vielen Schwierigkeiten unterworfen. Vorerst ist die Verbindung sehr schwer in der Wärme zu trocknen, ohne zersetzt zu werden; sodann kann die Chlorbestimmung nur unter vielen Vorsichtsmaaßregeln mit Genauigkeit ausgeführt werden.

Ein Proteinchlorit aus Eiweiß, viele Tage lang unter der

Digitized by Google

Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet, das nicht die mindeste Reaction auf Silberblech mehr zeigte, gab folgendes Resultat:

Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung wurde mit Kupfer- und Bleioxyd ausgeführt; an dem einen Ende der Verbrennungsröhre befand sich, wie immer, chlorsaures Kali. Oxy-chloruretum plumbi entweicht nicht aus der Verbrennungsröhre. — Der Stickstoff ist nach Dumas's Methode bestimmt worden. Die Chlorbestimmung glückt am besten, wenn man die Substanz mit einer reichlichen Menge Ammoniak übergießt, durchweichen läßt und nach der Auflösung dieselbe mit überschüssigen, neutralen, salpetersauren Silberoxyd vermischt, dann beinahe zur Trockene abdampft und die organische Substanz so lange mit Salpetersäure behandelt, bis keine Gasentwicklung mehr beobachtet wird. Auf jede andere Weise erleidet man einen Verlust an $Cl^2 O^3$, wenn man kein Ammoniak anwendet, um die $Cl^3 O^3$ in Salmiak umzuwandeln.

I. 0,474 gab 0,738 CO^2 und 0,228 $H^2 O$.
II. 0,822 „ 1,289 „ „ 0,392 „

I. 0,486 „ 40,5 CC feuchten N bei 10,5° und 761,5 mm.
II. 0,6905 „ 60 „ „ „ „ 10,5° „ 751 „
1,209 „ 0,107 Ba O, SO^3.
0,962 „ 0,545 Ag Cl^2.

	I.	II.	At.	berechnet
C	42,50	42,81	36	42,8
H	5,35	5,29	50	5,0
N	10,01	10,34	8	11,1
O	16,83		10	15,8
$S^2 O^2$	1,83		0,2	1,9
$Cl^2 O^3$	23,47		2	23,4.

Diese Verbindung wurde bereitet, indem Eiweiß 8 Tage lang der Einwirkung des Chlors ausgesetzt worden war. Viel-

Digitized by Google

leicht ist dieß ein wenig zu lange und ich schreibe es diesem Umstande zu, daß der Stickstoff zu niedrig ausgefallen ist. Eine Zusammenstellung mit dem weiter unten Folgenden läßt jedoch keinen Zweifel über die Zusammensetzung dieser Verbindung.

Bei 100° getrocknet verliert sie die Hälfte $Cl^2 O^3$.

1,043, bei 100° getrocknet, gaben 0,307 Ag Cl^2.

$$Cl^2 O^3 = 12{,}17.$$

Es ist jedoch besser, die Substanz über Schwefelsäure zu trocknen, indem sie sich sehr leicht zersetzt und braun wird; nur bei sehr allmählig steigender Temperatur ist ein sorgfältiges Trocknen möglich.

Was die Quantität der unterschwefeligen Säure anbetrifft, die in diesem Chlorit vorkommt, so hängt dieselbe zuerst ab von der Quantität $Cl^2 O^3$, die darin enthalten ist, sodann aber auch von der Substanz, aus der das Chlorit dargestellt worden ist.

Protein mit 2,4 % $S^2 O^2$ in Kali aufgelöst und wieder gefällt, liefert eine Flüssigkeit, aus der durch Chor ein Chlorit gefällt werden kann, das viel weniger $S^2 O^2$ enthält.

Nämlich 0,853 einer solchen Verbindung gab 0,047 Ba O, SO^3. S = 0,76 % = $S^2 O^2$ = 1,14 %. Aus Fibrin erhält man ebenso viel $S^2 O^2$, und aus der Flüssigkeit, woraus Protein aus einer Fibrinlösung niedergeschlagen worden ist, am allerwenigsten, nämlich:

$$0{,}4\,\%\ S = 0{,}6\,\%\ S^2 O^2,$$

während die organische Gruppe dessen ungeachtet dieselbe ist und dieselbe Verbindung mit $Cl^2 O^3$ eingeht. Die unterschwefelige Säure hat daher zu der Gruppe $C^{36} H^{50} N^8 O^{10}$ keine andere Beziehung, als daß sie sich damit, ebenso wie Me-

Digitized by Google

tallorxyde, Säuren ꝛc., verbinden kann. Die Exiſtenz dieſer Gruppe iſt unabhängig von dem Schwefel unter dieſer Form.

Leitet man Chlor in reines, von Blutfarbeſtoff vollkommen freies, in Waſſer ſuspendirtes Fibrin, ſo wird daſſelbe zuerſt gallartig und orangefarben, ſodann wird es in hellgelbe Flocken verwandelt, die in jeder Hinſicht mit dem Proteinchlorit aus Eiweiß übereinſtimmen, vorausgeſetzt, daß man auch hier die Einwirkung des Chlors einige Tage lang fortgeſetzt hat. Die mit Waſſer ausgewaſchene, zuerſt an der Luft, dann über Schwefelſäure getrocknete Subſtanz aus Fibrin iſt weder in der Zuſammenſetzung, noch in ihren Eigenſchaften von dem des Proteins aus Eiweiß verſchieden; keine von Beiden reagirt auf Silber, und es iſt daher auch in der Subſtanz aus Fibrin kein Sulphamid mehr zugegen. Dieſe Verbindung gab bei der Analyſe das folgende Reſultat:

0,723 gab 1,113 CO^2 und 0,340 H^2O.
0,529 „ 50,5 CC feuchten N bei 16° C und 757 mm.
1,176 „ 0,655 Ag Cl = 13,78 Chlor.
1,428 „ 0,086 Ba O, SO^3 = 0,83% S.

C	42,02
H	5,22
N	11,11
O	17,27
S^2O^2	1,25
Cl^2O^3	23,13.

Dieſe Verbindung zeigt vollkommen dieſelbe Zuſammenſetzung, wie die aus Eiweiß; nur der Gehalt an S^2O^2 differirt ein wenig. Fibrin enthält 1,2% S als Sulphamid; hier kommt in 100 Theilen der Chlorverbindung 23,13 Cl^2O^3 vor; alſo 76,87 organiſche Subſtanz, worin 0,83 S, oder in

Digitized by Google

100 Theilen des organischen Stoffes 1,06 S, das ist beinahe so viel, als ursprünglich in Fibrin vorkam. Auch hier haben wir es zu thun mit

$$C^{36} H^{50} N^8 O^{10} + 2 Cl^2 O^3 +$$

einer Quantität $S^2 O^2$, die von dem Schwefel abhängt, der ursprünglich als Sulphamid zugegen war, also mit einer Säure, die einen Theil der organischen Substanz sättigt*).

Es ist bemerkenswerth, daß wenn man Substanzen anwendet, die mehr Schwefel enthalten als das Eiweiß, doch nicht mehr $S^2 O^2$ als 2,4 % mit dem gebildeten Chlorit verbunden wird, woraus zu folgen scheint, daß die Verbindung 5 Pr + $S^2 O^2$ ebenso wie 5 Pr + $S^2 N^4 H^8$ eine vorzugsweise

*) Wendet man Fibrin an, das nicht erst durch Alkohol, der mit ein wenig Ammoniak versetzt ist, von allem Farbestoffe des Blutes gereinigt worden ist, so erhält man einen größeren Chlorgehalt, indem Hämatin sich mit $Cl^2 O^3$ in ein Verhältniß von 51,6 Hämatin zu 48,4 $Cl^2 O^3$ (Bulletin 1839, p. 411) verbindet. In der Flüssigkeit die zurückbleibt, wenn Fibrin mit Kali behandelt und Protein gefällt wurde, erzeugte Chlor, da das Fibrin nicht absichtlich von Hämatin gereinigt war, obschon dasselbe eine ziemlich weiße Farbe hatte, eine derartige Verbindung, die zuerst an der Luft und dann über Schwefelsäure getrocknet, gab:

0,731 . . . 1,110 CO^2 und 0,326 $H^2 O$.
1,007 . . . 1,541 „ „ 0,459 „ „
0,426 . . . 39 CC feuchten N bei 11° C und 764,5 mm.
1,229 . . . 0,799 Ag Cl.
1,170 . . . 0,037 Ba O, SO^3.

C	41,45	41,77
H	4,76	4,84
N	10,95	
O	15,43	
S	0,44	
$Cl^2 O^3$	26,97.	

Eine Verunreinigung mit ein wenig Chlorit des Hämatins ist augenfällig, wir sehen aber, daß die organische Substanz 0,44 S enthält, das ist in 100 Theilen 0,55 = 0,8 $S^2 O^2$.

Digitized by Google

Verbindung ist. Leitet man z. B. Chlor durch Haare, so wird der Schwefel größtentheils zu SO^3 oxydirt; ein Theil jedoch, S^2O^2 bildend, bleibt mit dem Proteinchlorit in Verbindung zurück.

Als Beweis führe ich die älteren Versuche von van Laer über Chlorhaare an, C nach 75,12 und N nach 87,5 berechnet, und füge jetzt noch eine Schwefelbestimmung hinzu:

	Menschenhaar.	Pferdehaar.
C	48,1	47,2
H	6,1	5,9
N	13,9	
O		
S^2O^2		
Cl^2O^3	12,6	12,6.

Pferdehaar, mit Chlor behandelt und von van Laer früher dargestellt, wurde unter der Luftpumpe getrocknet.

1,026 mit Ammoniak übergossen (und darin leicht löslich), mit salpetersaurem Silber versetzt, zur Trockene abgedampft und mit Salpetersäure zersetzt, gab 0,297 Ag Cl^2,

$$Cl^2O^3 = 12{,}01\,\%.$$

1,046 gab, mit Soda und Salpeter verbrannt, 0,079 Ba O, SO^3.

$$S = 1{,}04\,\%.\ S^2O^2 = 1{,}56\,\%.$$

Die Quantität Schwefel, als S^2O^2, ist hier bis auf $\frac{1}{5}$ erniedrigt; im Haar ist 5% Schwefel enthalten.

Menschenhaar, der Einwirkung des Chlors ausgesetzt, gleichfalls von van Laer vor fünf Jahren bereitet, unter der Luftpumpe getrocknet, gab jetzt:

1,064 gab 0,317 Ag Cl^2,

$$Cl^2O^3 = 12{,}38\,\%.$$

1,152 gab 0,082 Ba O, SO^3,

$$S = 0{,}98\,\%.\ S^2O^2 = 1{,}47\,\%.$$

Das ist dasselbe wie in Pferdehaar.

Digitized by Google

Kuhhorn, in Waſſer ſuspendirt, iſt der Einwirkung des Chlors ausgeſetzt, früher von Tilanus bereitet (Scheik. Onderz. Deel III. p. 309), gab jetzt, nachdem es unter der Luftpumpe getrocknet worden:

1,104 gab 0,362 Ag Cl^2 = Cl^2O^3 = 13,62%.
1,135 „ 0,141 Ba O, SO^3 = S = 1,71 „

Dieſe Subſtanzen zeigten jedoch eine geringe Reaktion auf Silber, und es darf deßhalb nicht aller Schwefel als S^2O^2 in Rechnung gebracht werden. Kuhhorn enthält 3,4% S; es iſt alſo auch hier eine beträchtliche Menge durch das Chlor ausgeſchieden worden.

Ich muß noch hinzufügen, daß ich die erwähnten Schwefelmengen in Chlorhaaren oder Chlorhorn nicht für feſtſtehend ausgebe; ſie können im Gegentheil niedriger ſein; allein ſie können dazu dienen, den Werth der Reſultate von van Laer und Tilanus in Hinſicht auf C, H und N näher zu prüfen.

Ebenſo können andere frühere Verſuche mit ähnlichen Verbindungen das obenerwähnte Reſultat erläutern. So hat z. B. Schröder beim Durchleiten von Chlor durch den Körper, der Tri-ory-protein heißt, einen Niederſchlag erhalten (Scheik. Onderz. Deel I. p. 265), der daſſelbe Reſultat liefert. Die Chlorbeſtimmung halte ich jedoch für zu niedrig, weil hierzu damals kein Ammoniak angewandt wurde und es ſich gezeigt hat, daß ſalpeterſaures Silberoxyd allein nicht alles Chlor zurückhält.

Schröder's Reſultate, jetzt nach C = 75,12 und N = 87,5 berechnet, ſind:

C	48,2	47,2	47,5	47,1
H	6,0	6,1	6,4	6,1
N		12,9	12,8.	

Endlich hat v. Kerckhoff aus Fiſchbein ein Chlorit dar-

Digitized by Google

geſtellt, das in C und H vollkommen hiermit übereinſtimmt (Scheik. Onderz. Deel II. p. 403):

C	47,2	47,2	47,5
H	6,0	6,1	6,2.

Alle dieſe Chlorite laſſen ſich verſinnlichen durch $C^{36} H^{50} N^8 O^{10}$, $H^2 O$ + $Cl^2 O^3$ + einer Quantität $S^2 O^2$, die zu 2% berechnet, gibt:

	At.	berechnet
C	36	47,5
H	52	5,7
N	8	12,3
O	11	19,3
$S^2 O^2$	0,2	2,1
$Cl^2 O^3$	1	13,1.

In der Reaktion auf Silberblech und der Differenz in dem Stickſtoffgehalt haben wir ſcharfe Kennzeichen, durch welche die Verbindungen, die $S^2 O^2$ enthalten, zu unterſcheiden ſind von denjenigen, die $SN^2 H^4$ enthalten.

So beſtätigen alſo die früheren Analyſen vollkommen die jetzt gemachte Entdeckung und machen die Sache um ſo gewiſſer; nur die Form, unter der dieſe Analyſen gegeben ſind, iſt verändert. Indeſſen kann man ſehr verſchiedene Reſultate bei der Analyſe derartiger Chlorite erhalten, wenn man nicht die Dauer der Einwirkung des Chlors regelt. Zwiſchen der Vereinigung des Proteins mit $Cl^2 O^3$ und mit 2 $Cl^2 O^3$ ſind eine Menge Verbindungen möglich, die bei zu kurzer oder zu langer Einwirkung des Chlors entſtehen. Die Einwirkung kann zu kurz ſein, als daß ſich 2 $Cl^2 O^3$ mit dem organiſchen Stoff verbinden könnte; zu lang, als daß nur $Cl^2 O^3$ ſich damit verbinden könnte. Der Uebergang der einen Verbindung in die andere geſchieht allmählig, nicht ſprungweiſe.

Digitized by Google

Ueber die Aequivalentsgewichtsbestimmung läßt jedoch diese Verbindung keinen Zweifel übrig. Mehr als 23,5 und weniger als 11 bis 12 $Cl^2 O^3$ kann man in 100 Theilen der Verbindung nicht aufnehmen, und mit diesem Aeußersten ist gerade 2 und 1 Aeq. $Cl^2 O^3$ bezeichnet.

Die Existenz der erwähnten Gemenge wird noch bestimmter aus dem Folgenden hervorgehen.

Während schon pag. 241 in der Anmerkung von der Zusammensetzung des organischen Stoffs die Rede war, der in der Flüssigkeit zurückbleibt, wenn Protein aus Eiweiß aus dessen Kalilösung niedergeschlagen worden ist, kann die Einwirkung des Chlors auf diese Flüssigkeit die Natur der Substanzen noch näher erläutern; es kann nämlich dadurch gezeigt werden, daß sie Protein oder ein Oxy-protein ist; weiter geht der Aufschluß nicht, der aus der Einwirkung des Chlors auf diese Flüssigkeit hervorgeht, und ich will also auch nichts weiter daraus ableiten.

Leitet man Chlor in die genannte Flüssigkeit aus Eiweiß, so wird fast aller darin enthaltene organische Stoff niedergeschlagen; nur so viel von der Verbindung als das saure Wasser aufzulösen vermag, bleibt gelöst, und außerdem Salmiak. Die organische Chlorverbindung enthält C, H, N, O vollkommen in dem Verhältniß von $C^{36} H^{50} N^8 O^{10}$, gleichviel wie groß auch die Quantität Chlor, die darin vorkommt, sein mag, und die Verbindung dient daher noch zur Vervollständigung des Beweises, daß Eiweiß unter dem Einflusse einer verdünnten warmen Kalilauge nur verwandelt wird in:

$$C^{36} H^{50} N^8 O^{10}, N^2 H^6 \text{ und } S^2 O^2.$$

Aus den weiter unten verzeichneten Thatsachen wird hervorgehen, daß die Chlorverbindung $Cl^2 O^3$ enthält. Sie liefert dann auch bei Behandlung mit Ammoniak, unter Entwicklung von Stickstoff und Bildung von Salmiak, Tri-oxy-protein.

Digitized by Google

Sie enthält auch unterschweflige Säure und zwar in einer ziemlich, wiewohl nicht ganz constanten Quantität. Bemerkenswerth ist es, daß sie nicht mehr als $^2/_3$ der Menge enthält, die im Durchschnitt in dem Niederschlag aus Eiweiß, aus der warmen Kalilauge erhalten, vorkommt. Eine Verbindung z. B., die 18% $Cl^2\ O^3$ enthielt, gab 0,78 % S als $S^2\ O^2$. Dies ist also 1% S als $S^2\ O^2$ in dem organischen Stoffe, ohne chlorige Säure: eine Quantität, die mit der auf pag. 240 angegebenen Menge übereinstimmt.

Wie jedoch erwähnt, ist die Quantität $S^2\ O^2$ nicht constant und es kann dieselbe ein wenig größer oder geringer sein; sie hängt ab von der Quantität $S^2\ O^2$, die in dem, mit Essigsäure erhaltenen Niederschlage gebunden vorkommt und von der Menge $H^2\ S$, der unter der Behandlung des Eiweißes mit Kalilauge ausgetrieben worden ist.

Die beiden zuerst folgenden Chlorite liefern keine gut gebildeten Verbindungen, sondern Gemenge der neutralen und der sauren Verbindung; ich führe sie aber doch an, weil sie die Natur, des darin enthaltenen organischen Stoffes, genauer bezeichnen.

Eiweiß wurde in einer Lauge von $^1/_{200}$ wie gewöhnlich in der Wärme aufgelöst, und um das Schwefelkalium schnell zu zersetzen, die Lauge geschüttelt: I. mit Kupferfeile, II. mit Eisenfeile, dann filtrirt, das Protein mit Essig gefällt und einige Tage lang Chlor in die zurückbleibende Flüssigkeit geleitet, der hierbei erhaltene Niederschlag wurde mit Wasser ausgewaschen und über Schwefelsäure unter einer mit gewöhnlicher Luft angefülltem Glasglocke getrocknet. Das Kupfer und das Eisen sind in der Flüssigkeit unwesentlich, allein ich erwähne ihrer nur um anzudeuten, daß diese Metalle nicht im Stande sind, die Bildung der $S^2\ O^2$ zu verhindern. In den gebildeten Chloriten war weder Kupfer noch Eisen enthalten. Sie

Digitized by Google

waren zum Theil in Alkohol löslich, eine Eigenschaft, die die Verbindung mit 2 $Cl^2 O^3$ zeigt, und die der mit $Cl^2 O^3$ fehlt, wodurch also die letztere rein erhalten werden kann; nicht aber die erstere, weil beim Verdampfen der alkoholischen Lösung ein Theil der 2 $Cl^2 O^3$ verflüchtigt wird.

I. 0,975 gab 1,621 CO^2 und 0,493 $H^2 O$
1,137 „ 115 CC feuchter N bei 9^0,5 und 741,8 mm.
0,974 „ 0,055 Ba O, SO^3
1,262 „ 0,452 Ag Cl^2.

		Beziehungsweise Atomenzahl
C	45,4	36
H	5,6	52
N	11,9	8
O	18,2	11
$S^2 O^2$	1,1	
$Cl^2 O^3$	17,8.	

II. 0,966 gab 1,626 CO^2 und 0,514 $H^2 O$
0,955 „ 96,5 CC feuchter N bei 10^0,75 und 756 mm.
1,154 „ 0,074 Ba O, SO^3
1,123 „ 0,424 Ag Cl^2.

		Beziehungsweise Atomenzahl
C	45,9	36
H	5,9	52
N	12,0	8
O	19,1	11
$S^2 O^2$	1,3	
$Cl^2 O^3$	15,8.	

Die Verbindungen, die beide weder neutral noch sauer, sondern Gemenge der Substanzen mit 1 und 2 Aeq. $Cl^2 O^3$ sind, zeigen uns, daß in denselben die nämliche organische Gruppe und zwar keine andere als die des in jeder Bedeutung schwe-

Digitized by Google

felfreien Proteins, vorkommt; der Umſtand daß der Gehalt an S^2O^2 kleiner iſt als derjenige, welcher in der pag. 238 erwähnten Verbindung vorkommt, zeigt, daß dies eine zufällige Beimengung iſt und nicht weſentlich zu der Verbindung gehört; endlich findet es auch hier ſeine Beſtätigung, daß die Verbindung wirklich Cl^2O^3 enthält; und daß ihr keine andere Bedeutung beigelegt werden kann, als daß darin chlorige Säure mit Protein verbunden iſt. Beide Subſtanzen waren hell citronengelb, eine Farbe die dieſe Chlorite immer zeigen, wenn ſie ſorgfältig bereitet werden.

Die nun folgende Verbindung iſt eine neutrale; ſie reagirte ebenſo wenig auf Silberblech als die beiden vorhergehenden, und es war alſo kein Sulphamid mehr darin enthalten.

Eiweiß wurde in einer Kalilauge von $^1/_{100}$ aufgelöſt, die Löſung einige Wochen lang der Luft ausgeſetzt, durch Eſſigſäure dann Protein ausgefällt, und in die darin abfiltrirte Flüſſigkeit einige Stunden lang Chlor geleitet; der mit Waſſer ausgewaſchene Niederſchlag wurde zuerſt an der Luft und dann unter der Luftpumpe über Schwefelſäure getrocknet.

0,940 gab 1,626 CO^2 und 0,523 H^2O
0,891 „ 94,5 CC feuchten N bei 9° und 742,4 mm.
0,859 „ 0,059 Ba O, SO^3.

	gefunden	At. (Sieh p. 244.)
C	47,2	36
H	6,2	52
N	12,5	8
O		11
S^2O^2	1,5	0,15
Cl^2O^3		1.

Wer nach Vergleichung mit dem früher Erwähnten noch

Digitized by Google

daran zweifeln ſollte, ob wirklich Protein $C^{36} H^{50} N^8 O^{10}$ ſey, ob in der genannten Verbindung $S^2 O^2$ ganz und gar als zufällige Beimengung zu betrachten ſey, der wiederhole dieſe Verſuche.

Herr de Vrij aus Rotterdam hat geglaubt die Wahrheit, daß die ebengenannten Körper Chlorite des Proteins ſeyen, aus dem Grunde verneinen zu müſſen, weil eine durch Deſtillation einer Löſung von chlorſauren Kali mit Weinſteinſäure erhaltene Flüſſigkeit, in einer Proteinauflöſung keinen Niederſchlag erzeugt*). Herr de Vrij ſcheint den Unterſchied zwiſchen einem Körper der iſt und einem Körper der im Entſtehen begriffen iſt, nicht zu kennen; er hätte ſich daher nicht in dieſe Sache einmiſchen ſollen. Er hat nicht einmal den Beweis geliefert, daß die von ihm dargeſtellte Flüſſigkeit $Cl^2 O^3$ war und es kann deßhalb Liebig mit ſolch einer Gefälligkeit nicht gedient werden.

Es iſt ſehr leicht zu zeigen, daß der Körper, welcher entſteht, wenn Chlor in Waſſer geleitet wird, in welchem Eiweiß, Fibrin ꝛc. ſuspendirt iſt, oder wenn Chlor in einer Auflöſung von Protein, mit $S^2 O^2$, oder in die Flüſſigkeit, woraus Protein gefällt worden iſt, geleitet wird, — Protein in Verbindung mit $Cl^2 O^3$ enthält. Betrachten wir nur noch einmal die analytiſchen Reſultate.

Sowie hier angedeutet iſt, liefern alle Verbindungen $Cl^2 O^3$ und $C^{36} H^{50} N^8 O^{10}$, mit oder ohne $H^2 O$. Berechnen wir nun einmal Cl^2, ſo haben wir in dem Ausdruck den Sauerſtoffgehalt mit der größten Willkühr bezeichnet. Ferner verliert die Verbindung die 2 $Cl^2 O^3$ enthält, wenn ſie über Schwefelſäure getrocknet, bei 100° nicht nur die Hälfte des Chlors, ſondern auch die Hälfte von O^6, das heißt, ſie beſteht bei 100°

*) Annalen d. Chem. u. Pharm., Februar 1847, p. 248.

Digitized by Google

getrocknet aus $C^{36} H^{50} N^8 O^{10}$, $Cl^2 O^3$, während sie in gewöhnlicher Temperatur getrocknet folgende Zusammensetzung hatte:

$$C^{36} H^{50} N^8 O^{10}, 2\ Cl^2 O^3.$$

Wer eine derartige Verbindung mit Herrn de Vrij für ein Zersetzungsprodukt hält, besitzt nicht hinlängliche Kenntnisse in der Chemie, als daß er öffentlich auftreten könnte.

Ich halte die Einwirkung des Chlors auf Eiweiß, Fibrin, Casein, Horn, Fischbein ꝛc. ꝛc. für die lehrreichste Quelle, aus der die Bestätigung unserer Kenntniß des Proteins hervorgehen kann. Man kann diese Körper rein erhalten, und hat nur allein eine Verunreinigung der neutralen mit der sauren Verbindung und umgekehrt zu erwarten; die darin enthaltene organische Gruppe liefert jederzeit $C^{36} H^{50} N^8 O^{10}$ und es wird alles Protein, das in der ursprünglichen Substanz enthalten war, in die Chlorverbindung aufgenommen. Endlich ist Chlor ein vortreffliches Mittel, Sulphamid und Phosphamid zu zersetzen und die Schwefelreaction aus allen Proteinverbindungen zu entfernen und daher verdient das Chlor auch in dieser Hinsicht Berücksichtigung.

Löst man Protein mit 1,6% Schwefel als $S^2 O^2$ in Ammoniak auf und leitet man in diese Lösung Chlor, so erhält man ein Proteinchlorit, das allen Schwefel der ursprünglich darin vorkam, in Form von $S^2 O^2$ enthält. — 1,567 einer solchen, unter der Luftpumpe getrockneten Verbindung gab 0,138 Ba O, SO^3; S = 1,21; $S^2 O^2$ = 1,81 (siehe pag. 238 weiter oben). Die unterschwefelige Säure wird also nicht von chloriger Säure verdrängt.

Digitized by Google

Oxy-protein.

Unter diesen Namen ist früher ein Körper beschrieben worden, der als zweiter Niederschlag aus der kalischen Auflösung der Haare erhalten wurde, nachdem zuerst Protein ausgefällt und abfiltrirt worden war. Ein Ueberschuß an Essigsäure bewirkte alsdann einen zweiten Niederschlag, den Scherer zuerst unterschieden hat*), den van Laer genauer untersucht**), van Kerckhoff in Fischbein***), Tilanus in Horn†) nachgewiesen, und der von von Baumhauer und von mir näher in dem Produkt, das beim Kochen von Fibrin in Wasser erhalten wird, nachgewiesen worden ist††). Es wurde ein in Wasser unlöslicher Körper darunter verstanden, der viele Eigenschaften mit Fibrin gemein hat.

Es ist nöthig diese Substanz auf's Neue zu betrachten und zu fragen, wie es sich damit verhalte.

Vorerst wollen wir die analytischen Resultate der früheren Versuche nach C = 75,12 und N = 87,5 berechnen.

Zweiter Niederschlag aus Haar, aus der Kalilösung mit Essigsäure erhalten:

	Scherer		van Laer
C	52,6	52,6	52,5
H	7,0	7,2	7,0
N	14,7		14,3.

*) Annalen d. Chemie u. Pharm. October, 1840.
**) Scheik. Onderz. Deel I. p. 167.
***) Ebendaf. Deel II. p. 396.
†) Ebendaf. Deel III. p. 298.
††) Ebendaf. Deel I. p. 568.

Digitized by Google

Unauflöslicher Theil des Fibrins, nach dem Auskochen mit Wasser:

C	52,9	52,9
H	6,9	6,7
N	15,4	14,6.

Aus Fischbein, in Essigsäure gelöst und mit Ammoniak gefällt:

		v. Kerckhoff	
C	52,8	52,5	52,9
H	7,2	6,6	6,9
N	14,2		

Zweiter Niederschlag von Horn, aus der Kalilösung mit Essigsäure erhalten:

		Tilanus	
C	52,0	52,2	52,1
H	6,7	6,7	6,7
N	15,7		

Kuhhufen geben wieder dieselben Resultate. In Kali in der Wärme aufgelöst und mit Essigsäure gefällt, abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und mit Alkohol ausgekocht gaben:

0,292 gab 0,001 Asche

0,575 aschfrei gab 1,110 CO^2 und 0,357 H^2O.

C 52,7

H 6,9.

Es ist klar daß man es hier mit analogen oder mit denselben Körpern zu thun hat. Allein die Frage war, sind sie Bi-ory-protein.

Vergleichen wir damit die Zusammensetzung des Fibrins, so finden wir in C und H Uebereinstimmung, in N aber Verschiedenheit. Fibrin besteht aus *):

*) Scheik. Onderz., Deel III. p. 465.

Digitized by Google

C 52,7
H 6,9
N 15,4

denselben Körper finden wir auch noch v. Baumhauer in Vitellin *):

C	52,5	52,8	52,8
H	7,0	7,1	7,1
N	15,6	15,4	15,4.

Von Fibrin haben wir eine Schwefel- und Phosphorbestimmung; in dem Vitellin ist der Schwefel, indem er mit Salpetersäure bestimmt worden, wahrscheinlich zu niedrig angegeben.

Ich kann diese Lücke in unsrer Kenntniß nur zum Theil ausfüllen, doch glaube ich aus dem Mitgetheilten jetzt schon Einiges feststellen zu können. In dem zweiten Niederschlage aus Haaren nämlich wird S^2O^2 angetroffen; ebenso in dem Niederschlag aus Horn und ich vermuthe dasselbe bei Fischbein.

1,217 des zweiten Niederschlags aus Pferdehaaren gab: 0,112 Ba O, SO^3, oder 1,26% S = 1,89 S^2O^2. —

Die Substanz reagirt nicht auf Silberblech.

Vergleichen wir damit Fibrin, so erhalten wir:

	Fibrin	reducirt um S N^2H^4 u. $Ph^2N^2H^4$	
C	52,7	52,7	54,4
H	6,9	6,7	7,0
N	15,4	14,0	14,4
O	23,5	23,5	24,2
S	1,2		
Ph	0,3 **)		
	100,0	96,9	100,0.

*) Schelk. Onderz. Deel III. pag. 287.

**) Die Quantität des Phosphors in Fibrin wird näher geprüft.

Digitized by Google

Zweiter Niederschlag aus Haaren:

		reducirt	um S^2O^2
C	52,5	52,7	53,6
H	7,0	7,0	7,1
N	14,3	14,3	14,6
O	24,9	24,2	24,7
S	1,3		
	100,0	98,2	100,0.

Es folgt hieraus zuerst, daß in Fibrin dieselbe Quantität Schwefel als Sulphamid vorkommt, wie in dem zweiten Niederschlag aus Haaren als unterschwefelige Säure, und wir sind deßhalb berechtigt in beiden dieselbe organische Gruppe, frei von Schwefel unter jeder Form anzunehmen.

	Aus Fibrin	Aus Haaren
C	54,4	53,6
H	7,0	7,1
N	14,4	14,6
O	24,2	24,7.

Dasselbe Resultat erhielten wir bei der Analyse des Niederschlags aus einer kalischen Hornauflösung, die mit Salzsäure gefällt worden. Der Niederschlag kann eine geringe Quantität Salzsäure enthalten, allein dieselbe kann auf die Schwefelbestimmung keinen Einfluß haben. Auch hier reagirt der Schwefel nicht auf Silberblech und ist er da der Form von S^2O^2 zugegen.

1,108 bei 130° getrocknet gab 0,117 Ba O, $SO^3 = 1{,}46\%$ $S = 2{,}19$ S^2O^2, oder beinahe dieselbe Quantität, die in dem zweiten Niederschlag aus Haaren, aus der Kalilösung derselben mit Essigsäure gefunden wurde.

Vergleichen wir nun die Resultate der Analyse von diesen verschiedenen Körpern mit derjenigen Analyse des, unter jeedr

Digitized by Google

Form schwefelfreien Proteins, und erinnern wir an die Bildungsweise dieser Körper, so sind wir vollkommen berechtigt, dafür die folgende Formel zu geben:

	At.	berechnet
C	36	53,6
H	54	6,7
N	8	13,9
O	13	25,8

$= C^{36} H^{54} N^8 O^{12} + O$. Der Körper, den ich bis jetzt Bi-ory-protein genannt habe, ist Prot-ory-protein.

Vitellin ist eine Sulphamidverbindung dieses Ory-protein; es enthält Schwefel in der Form, in der es auf Silber reagirt. In der ebenerwähnten Analyse von von Baumhauer ist die Schwefelbestimmung zu niedrig ausgefallen. Ich nehme die Schwefelbestimmung des Vitellins von Cobley hier an (Berzelius Jahresbericht 1846):

	gefunden in Mittel	reducirt um $SN^2 H^4$	
C	52,7	52,7	53,9
H	7,1	7,0	7,1
N	15,5	14,5	14,8
O	23,6	23,6	24,2
S	1,1		
	100,0	97,8	100,0.

Diese Substanz ist deßhalb die nämliche wie die, welche in Fibrin vorkommt.

Genauere Uebereinstimmung läßt sich bei chemisch reinen Substanzen kaum durch die Berechnung finden. Ich halte denn auch die Hauptsache, die ich früher angegeben habe, für bewiesen, daß nämlich ein Oryprotein existirt, das ist ein Körper, der als zusammengesetzt betrachtet werden kann aus Pro-

Digitized by Google

tein und Sauerſtoff, und der auch unter dieſen Verhältniſſen dargeſtellt werden kann.

Nach den älteren Analyſen und denjenigen, die jetzt hier erwähnt ſind, iſt dieſer Körper alſo Prot-ory-protein. Der Einwirkung des Chlors ausgeſetzt, verhält es ſich vollkommen wie Protein, liefert dieſelben Chlorite und es fällt alsdann der Unterſchied zwiſchen Protein und Oryprotein weg. Dies beſtätigt noch näher den Charakter deſſelben. Den Sauerſtoff, den er ſchon enthält, braucht er nicht aus dem Waſſer unter dem Einfluß des Chlors zu erhalten. Daher kommt es, daß Fibrin, Horn, Fiſchbein ꝛc., der Einwirkung des Chlors ausgeſetzt, ſich wie Eiweiß oder Caſein verhalten. Aus $C^{36} H^{50} N^8 O^{10} + O + H^2 O$ entſteht unter dem Einfluß von

$$Cl^6 + 2 H^2 O$$

$$C^{36} H^{50} N^8 O^{10} + Cl^2 O^3 \text{ und } 2 Cl^2 H^2.$$

Und iſt die angewandte Subſtanz ein Sulphamid von Prot-ory-protein, ſo wird zu gleicher Zeit aus 2 $(SN^2 H^4) S^2 O^2$ und 2 $N^2 H^6$ unter Bindung der Elemente von 2 $H^2 O$ gebildet.

Die Entdeckung der unterſchwefeligen Säure in dieſem Körper, der durch Behandlung mit Kali aus Horn, Haaren ꝛc. erhalten wird, und die Entdeckung von $SN^2 H^4$ in Horn, Fiſchbein, Fibrin ꝛc., hat die wahre Zuſammenſetzung dieſer Körper genauer offenbart.

Käſeſtoff.

Obſchon es ſich gezeigt hat, daß der Körper, den wir bis jetzt Käſeſtoff genannt haben, ein Gemenge iſt (Scheik. Onderz. Deel III. pag. 453), ſo kann dieſes Gemenge doch

Digitized by Google

aus nichts anderem, als aus Proteinverbindungen beſtehen. Während genauere Analyſen die Natur dieſer Verbindungen aufdecken müſſen, iſt vorläufig eine Vergleichung mit den andern Proteinverbindungen erlaubt, in ſo ferne es die organiſche Subſtanz betrifft, die wir darin für frei von Sulphamid halten dürfen.

Rüling fand für ſogenannten Käſeſtoff, bei 130° getrocknet (Annal. d. Chemie u. Pharm. Juni 1846, p. 308):

C 53,71
H 7,09

und Schwefel 0,85 bis 1,05 %.

Den C, H und N fand ich (Bulletin 1839, p. 10), C = 75,12; N = 87,5:

C 53,83
H 7,15
H 15,65.

Wir dürfen deßhalb den ſogenannten Käſeſtoff halten für:

		reducirt um SN^2H^4
C 53,8	53,8	54,8
H 7,1	7,0	7,1
N 15,6	14,8	15,1
O 22,6	22,6	23,0
S 0,9		
100,0	98,2	100,0.

Der größere Stickſtoffgehalt verdient bei näheren Unterſuchungen Beachtung.

Digitized by Google

Kryſtallinſe.

Rüling fand für C, H und S (Annalen der Chemie und Pharm. Juni 1846, p. 313):

C 54,2
H 7,1
S 1,2.

Ich erhielt (Bulletin 1839, p. 196):

C 54,5
H 6,9
N 16,5.

Wir haben demnach:

		reducirt um SN^2H^4
C 54,5	54,5	55,8
H 6,9	6,8	6,9
N 16,5	15,5	15,9
O 20,9	20,9	20,4
S 1,2		
100,0	97,7	100,0.

Auch hier hat man es mit keinem reinen Proteinkörper zu thun, und dieſe Subſtanz muß deßhalb ebenſo wie der Käſeſtoff einer genaueren Unterſuchung unterworfen werden. Ich hatte gegenwärtig keine Gelegenheit, die Stickſtoffbeſtimmung zu wiederholen.

Digitized by Google

Oxy-protein aus Fibrin.

Behandelt man rein weißes, durch Alkohol, dem ein wenig Ammoniak zugesetzt ist, von der Blutfarbe befreites, gut ausgewaschenes Fibrin von Ochsenblut mit einer verdünnten Kalilauge auf dem Wasserbade, mit Berücksichtigung der Vorsichtsmaaßregeln für die Proteinbereitung, so erhält man einen Körper, der den Charakter des Fibrins behalten hat, nämlich mehr Sauerstoff, als das Protein enthält. Dieser Körper ist Oxy-protein und enthält, wie das Protein aus Eiweiß, $S^2 O^2$, jedoch nur 1%. Er ist vollkommen weiß und besitzt die meisten Eigenschaften des Proteins.

Bei 130° getrocknet wurde bei zwei verschiedenen Bereitungen erhalten:

I. 0,462 gab 0,003 Asche.

0,973—6 = 0,967 gab 1,887 CO^2 und 0,589 $H^2 O$.

0,458—3 = 0,455 „ 0,887 „ „ 0,283 „ „

0,774—5 = 0,769 „ 44,5 CCN vor dem Versuche bei 18,5° und 763,1 mm. und 136 CCN nach dem Versuche bei 17° und 765,8 mm.

1,044, mit Soda und Salpeter verbrannt, gab 0,053 Ba O, SO^3 = 1,1 % $S^2 O^2$ (siehe ferner hieroben p. 180).

II. 0,645 gab 0,006 Asche.

0,677—6 = 0,671 gab 1,3025 CO^2 und 0,422 $H^2 O$.

Digitized by Google

		I.	II.
C	53,23	53,23	53,00
H	6,79	6,91	6,99
N		14,12	
O		24,64	
$S^2 O^2$		1,10	

Wird dieses Resultat um $S^2 O^2$ reducirt, so erhalten wir:

C 53,8
H 7,0
N 14,3
O 24,9.

Die Substanz reagirte durchaus nicht auf Silberblech und war in Alkohol, mit dem sie ausgezogen worden war, unauflöslich. Sie kann durch nichts anderes bezeichnet werden, als durch:

	At.	berechnet
C	36	53,6
H	54	6,7
N	8	13,9
O	13	25,8

das heißt: sie ist Oxy-protein.

Ich bin geneigt, dieses Produkt der Einwirkung des Kalis auf Fibrin für das normale Produkt zu halten; einen Niederschlag, der mehr Kohlenstoff gibt, bis zu 54%, erhielt ich niemals von rein weißer Farbe, und ich muß deßhalb selbst dessen Charakter als Protein bezweifeln. Der erwähnte Körper aber ist weiß, wie ich denn auch jetzt im Stande bin ebenso das Protein aus Eiweiß zu erhalten.

Digitized by Google

Tri-ory-protein.

Uebergießt man Proteinchlorit mit Ammoniak, das mit vielem Waſſer verdünnt iſt, ſo wird daſſelbe unter Stickſtoffentwicklung aufgelöſt. Dampft man die Flüſſigkeit zur Trockene ab und zieht den Rückſtand mit Alkohol aus, ſo erhält man Salmiak und einen in Alkohol unauflöslichen Körper, der Tri-ory-protein genannt wird*).

Derſelbe Körper wird viel reiner erhalten, wenn Eiweiß, Fibrin, Speckhaut des Blutes ꝛc. mit Waſſer gekocht werden, das Waſſer abgedampft und der hierbei erhaltene Rückſtand mit Alkohol ausgezogen wird.

Ich will wieder zuerſt die alten analytiſchen Reſultate mittheilen**).

(C = 75,12; N = 87,5.)

Aus Eiweiß:

C	50,6	50,2	49,7	49,5	49,9
H	6,6	6,8	6,8	6,4	6,8
N	15,2			14,7	
O	27,6			27,4.	

Aus Fibrin, durch Kochen mit Waſſer:

C	50,3	50,7	50,9
H	6,5	6,6	6,8
N		14,8	15,5
O		27,9	26,8.

*) Bulletin 1839, p. 404.

**) Scheik. Ondez. Deel I. p. 259 u. 567.

Digitized by Google

Aus Eiweiß, durch Kochen mit Waſſer:

C	50,5	51,0
H	6,8	6,6
N	14,9	
O	27,8.	

Die Analyſen von Subſtanzen ſo ſehr verſchiedenen Urſprungs, welche doch die nämlichen Eigenſchaften zeigen, können uns nicht irre führen, wollte man nicht die analytiſche Chemie ſelbſt in Zweifel ziehen. Die Frage iſt einfach die, ob die Bedeutung, die den analytiſchen Reſultaten beigelegt worden, richtig geweſen. Oberflächlich betrachtet ſcheint dieſe ganz und gar unrichtig, denn ein Tri-ory-protein, nach der Formel $C^{36} H^{50} N^{8} O^{10} + 2 H^{2}O$, oder $H^{2} O$ kommt daraus nicht zum Vorſchein.

	At.	berechnet	At.	berechnet
C	36	50,6	36	51,6
H	56	6,5	54	6,4
N	8	13,1	8	13,3
O	16	29,8	15	28,7.

Der Stickſtoff iſt hier um 1,5 % verſchieden, und dieſer Fehler wäre demnach mehrmals begangen worden. In der That aber ſind alle erwähnten Analyſen genau und richtig. Die genannten Körper nämlich ſind Ammoniakverbindungen des Tri-ory-proteins; ſie enthalten auf 2 Aeq. 1 Aeq. Ammoniak, und dies liefert den Schlüſſel zu dem, was ich früher gefunden und Schröder beſtätigt hat, daß in 100 Theilen der neutralen Kupfer-, Blei- und Silberſalze nur vorkommen:

Cu O 3,64, Pb O 11,55, Ag O 10,93, das iſt die Hälfte von dem, was die Formel $C^{36} H^{54} N^{8} O^{15}$ verlangt.

Berechnen wir darnach die organiſche Subſtanz ſelbſt, ſo erhalten wir:

Digitized by Google

		berechnet
C	72	51,1
H	114	6,6
N	18	14,6
O	30	27,7

$= 2\,(C^{36}H^{50}N^{8}O^{13}) + N^{2}H^{8}O + 3\,H^{2}O.$

Für das Kupfersalz*) haben wir dann:

	gefunden	At.	berechnet
C	48,9	72	49,4
H	6,5	112	6,3
N	14,7	18	14,4
O	26,3	29	26,3
Ca O	3,6	1	3,6

$= (C^{36}H^{52}N^{8}O^{14} + N^{2}H^{8}O) + (C^{36}H^{52}N^{8}O^{14} + Cu\,O)$

und für die von Schröder analysirten**) Blei- und Silbersalze:

	gefunden	At.	berechnet
C	44,6	72	45,6
H	5,7	112	5,8
N	13,8	18	13,0
O	24,3	29	24,1
Pb O	11,6	1	11,5

$= (C^{36}H^{52}N^{8}O^{14} + N^{2}H^{8}O) + (C^{36}H^{52}N^{8}O^{14} + Pb\,O).$

	gefunden	At.	berechnet
C	44,8	72	45,4
H	5,7	112	5,7
N	12,7	18	12,9
O	25,9	29	24,1
Ag O	10,9	1	11,9

$= (C^{36}H^{52}N^{8}O^{14} + N^{2}H^{8}O) + (C^{36}H^{52}N^{8}O^{14} + Ag\,O).$

---

*) Bulletin 1839, p. 407.

**) Scheik. Onderz. Deel I. p. 263.

Digitized by Google

Wenn sich dies wirklich so verhält, so muß sehr verdünnte Kalilauge Ammoniak austreiben und nach der Entfernung desselben ein Körper erhalten werden, der durch $C^{36} H^{54} N^8 O^{15} + H^2 O$ versinnlicht werden kann. Beides findet in der That statt.

Löst man die Substanz bei gewöhnlicher Temperatur in sehr verdünnter Kalilauge auf, so entwickelt sich Ammoniak, und sättigt man das Kali nach gelinder Erwärmung mit Essigsäure, verdampft man zur Trockene und zieht das essigsaure Kali mit Alkohol aus, so erhält man die genannte Verbindung, die nach der jetzt mitgetheilten Formel ein wahres Tri-ory-protein ist.

Die Sache selbst bleibt also unverändert, aber die Form erleidet eine Abänderung. Aus $C^{36} H^{50} N^8 O^{10}$ bildet sich

$$C^{36} H^{50} N^8 O^{10} + Cl^2 O^3,$$

und beim Auflösen desselben in Ammoniak, unter Stickstoffentwicklung, Salmiak und $C^{36} H^{50} N^8 O^{13}$. Mit der zersetzten Verbindung war $H^2 O$ verbunden; ihre Formel ist daher $C^{36} H^{52} N^8 O^{14}$; dessen ungeachtet kann man sie Tri-ory-protein nennen, weil sie entsteht, indem 1 Atom Protein 3 Atome O aufnimmt.

Es ist beachtenswerth, daß, während dieser Körper aus Proteinchlorit durch Auflösen in Ammoniak gebildet wird, stets ein wenig Benzoilwasserstoff entwickelt wird; dieser Punkt, der zu der Constitution des Proteins leiten kann, verdient eine genauere Untersuchung.

Digitized by Google

Horngewebe.

Haare, Horn, Fischbein ꝛc., schon früher zu den Proteinkörpern gezählt, unterstützen kräftig die Vorstellungsweise, daß Sulphamid in Verbindung mit Protein die eiweißartigen Substanzen im Allgemeinen constituirt. Der Kürze halber verweise ich auf die Abhandlungen von van Laer, Tilanus und van Kerckhoff, aus denen hervorgegangen ist, daß sie alle unter dem Einfluß einer warmen Kalilauge Oxyprotein, und einige auch Protein liefern. Gegenwärtig kann ich nicht mit Sicherheit angeben, welche

$$C^{36}\,H^{50}\,N^{8}\,O^{10},$$

und welche $C^{36}\,H^{50}\,N^{8}\,O^{11}$ enthalten.

In dem Zelleninhalt dieser Gewebe kommen kleine Mengen von Substanzen vor, die die scheinbare Zusammensetzung der Zellenwand modificiren; Pigment und andere Beimengungen sind die Ursache, daß das Resultat der Elementaranalyse nicht vollkommen scharf ausfallen kann. Sie sind jedoch alle Sulphamidverbindungen.

Fischbein.

Die Analysen des Fischbeins, von van Kerckhoff veröffentlicht (Scheik. Onderz. Deel II. pag. 385), haben das Folgende gegeben: (C = 75,12; N = 87,5.)

Für den Stickstoff ist bei der Wiederholung der Versuche gegenwärtig dieselbe Quantität gefunden worden:

0,767 aschenfrei gab 101 CC feuchten N bei 12° C und 762,5 mm. — N = 15,75.

0,526 aschenfrei gab 70 CCN bei 21° C und 763 mm. N = 15,44.

Digitized by Google

C	51,0	50,9	50,7	51,0	50,6	50,6
H	6,6	6,9	6,8	6,8	6,7	6,8
N	15,6	15,7	15,7			
O	23,2	22,8	23,2			
S	3,6	3,7	3,6	3,6	3,7.	

Wir haben also für das Durchschnittsresultat:

		reducirt um SN^2H^4	
C	50,8	50,8	54,7
H	6,8	6,3	6,8
N	15,7	12,6	13,6
O	23,1	23,1	24,9
S	3,6		
	100,0	92,8	100,0.

In 100 Theilen dieser Verbindung kommen 7,2 Theile Sulphamid vor.

Haare.

Nach den Analysen von van Laer und Scherer bestehen die Haare aus (C = 75,12; N = 87,5):

Scherer (Ann. d. Chemie u. Pharm. Oct. 1841, p. 55).

C	50,8	49,9	49,9
H	6,7	6,8	6,6
N	17,9		
OS	24,9.		

van Laer (Scheik. Onderz. Deel I. p. 176).

C	49,9	
H	6,4	6,4
N	17,1	
O	21,1	
S	5,5	4,6.

Digitized by Google

Die Quantität Schwefel, durch Verbrennen mit Soda und Salpeter erhalten, war ungefähr dieselbe, wie die von van Laer früher gefundene. Van Laer fand 5,4 bis 4,6 %.

0,932 bei 130° getrocknet gab 0,364 Ba O, SO^3 = 5,39 % S.

0,594 gab 0,237 Ba O, SO^3 = 5,50 S.

Es ist in Haaren eine geringe Menge schwefelsaurer Salze enthalten.

Die Analyse von weißem Haar aus dem Schwanz einer Kuh, mit Aether ausgezogen, gab, bei 130° getrocknet:

0,358 gab 0,002 Asche.

0,614 „ 85 CC feuchten N bei 12° C und 762,6 mm.

0,542 „ 0,999 CO^2 und 0,326 H^2O:

C 50,6
H 6,7
N 16,8.

Nach van Laer's Analysen haben wir also:

		reducirt um SN^2H^4	
C	49,9	49,9	55,5
H	6,4	5,8	6,4
N	17,1	12,7	14,1
O	21,6	21,6	24,0
S	5,0		
	100,0	90,0	100,0.

In 100 Theilen Haare sind demnach 10 Theile Sulphamid enthalten.

Nägel.

Die folgenden Analysen von Menschennägeln, von Pferdehufen und von Kuhklauen nähern sich einander so sehr, daß sie für dieselben Substanzen angesehen werden dürfen. Die Stickstoff- und Schwefelbestimmungen, die nach meinen frühe-

Digitized by Google

ren Angaben*) ein wenig zu hoch angegeben wurden, habe ich jetzt wiederholt. Die Substanzen wurden bei 130° getrocknet.

Menschennägel.

0,307 gab 0,003 Asche.

0,616—6 = 0,610 gab 1,125 CO^2 und 0,381 H^2O.

0,487—5 = 0,482 „ 124 CC Stickstoff vor dem Versuch bei 12°,5 und 763,8 mm., und 190 CC Stickstoff nach dem Versuch bei 10,5° und 763,3 mm.

0,434 gab 0,100 Ba O, SO^3 (beim Verbrennen mit Nitrum und Soda).

C	50,1
H	6,9
N	17,3
O Ph	22,5
S**)	3,2.

Kuhklauen.

0,249 gab 0,001 Asche.

0,487 aschenfrei gab 0,900 CO^3 und 0,296 H^2O.

0,510 „ „ 72,5 CC feuchten N bei 12° C u. 755 mm. N = 16,80.

1,685 in Salpetersäure aufgelöst, filtrirt und mit einer Lösung von 0,350 Eisendraht in Salpetersäure vermischt, mit Ammoniak gefällt, gab 0,524 Eisenoxyd und phosphorsaures Eisenoxyd, oder Phosphor 0,7 %.

1,070 gab 0,263 Ba O, SO^3 (beim Verbrennen mit Soda und Salpeter.

---

*) Physiol. Chemie, p. 564.

**) Physiol. Chemie, p. 564, war dieser Schwefel zu niedrig angegeben.

Digitized by Google

		reducirt um SN^2H^4	u. $Ph^2N^2H^4$
C	50,2	50,2	54,4
H	6,8	6,3	6,8
N	16,8	13,6	14,8
O	22,1	22,1	24,0
S	3,4		
Ph	0,7		
	100,0	92,2	100,0.

Pferdehufen.

0,380 gaben 0,002 Asche.

0,571 aschenfrei gab 1,056 CO^2 und 0,356 H^2O.

0,654 „ „ 92 CC feuchten N bei 12° C u. 760,2 mm.

0,502 gab mit 0,348 Eisendraht 0,511 Eisenoxyd und phosphorsaures Eisenoxyd.

1,460 gab 0,307 Ba O, SO^3.

		reducirt um SN^2H^4	u. $Ph^2N^2H^4$
C	50,5	50,5	54,2
H	7,0	6,5	7,0
N	16,7	13,7	14,7
O	22,5	22,5	24,1
S	3,0		
Ph	0,5		
	100,0	93,2	100,0.

Kuhhorn.

Tilanus erhielt für Kuhhorn die folgenden Resultate (Scheik. Onderz. Deel III. p. 306) (C = 75,12; N = 87,5):

Beim Verbrennen mit Soda und Salpeter wurde dieselbe Quantität S wie früher erhalten. 0,843 gab 0,214 Ba O, SO^3 = 3,5 % S.

Digitized by Google

C 50,0	49,9	49,9
H 6,5	6,8	6,8
N 16,3.		

Bei Wiederholung dieser Versuche (Phys. Chemie, p. 568) wurden diese Resultate vollkommen bestätigt; gegenwärtig erhielt ich bei den Analyse eines weißen Kuhhorns:

0,725 aschenfrei gab 102 CC feuchten N bei 12° C und 762,6 mm. N = 16,82.

C	50,1
H	6,8
N	16,2
O	23,5
S	3,4.

Im Mittel daher:

		reducirt um SN^2H^4	
C	50,0	50,0	53,7
H	6,8	6,3	6,8
N	16,5	13,5	14,5
O	23,5	23,5	25,0
S	3,4		
	100,0	93,1	100,0.

In diesen Hörnern ist deßhalb 6,8 % Sulphamid enthalten.

Aus allen genannten Horngeweben entsteht bei der Behandlung mit Kali ein Körper, der weniger Stickstoff enthält, als die ursprüngliche Substanz, und der den Schwefel unter der ursprünglichen Form, in der er nämlich auf Silberblech reagirt, verliert, und nur eine kleine Quantität Schwefel, die nicht auf Silber reagirt, zurückhält.

Dieses veränderte Verhalten deutet genau auf die Austreibung von SN^2H. Auf pag. 251—252 weiter oben sind die Substanzen erwähnt, die Sulphamid verloren haben. Die

Digitized by Google

Reaktion und die veränderte Zusammensetzung der Horngewebe, wenn dieselben entweder mit Kali oder nicht mit demselben behandelt worden; die Einwirkung des Chlors auf dieselben (pag. 242) ꝛc. bestätigen daher zusammen unsere Ansicht von ihrer Constitution.

Schildkrot ist ein Gemenge und gehört nicht zu den einfachen Proteinkörpern.

Oberhaut nähert sich dem Horn. Ich hatte gegenwärtig keine Masse derselben, um die Schwefelbestimmung zu wiederholen; dieselbe ist früher ohne Zweifel zu niedrig angegeben worden.

Digitized by Google

Abſchluß.

1) Die eiweißartigen Körper, die bis jetzt unterſucht worden ſind, können als Verbindungen von $C^{36} H^{50} N^{8} O^{10}$ mit Sulphamid und Phosphamid in verſchiedenen Verhältniſſen betrachtet werden.

2) Andere, welche ſich an die oben erwähnten Körper anſchließen, ſind $C^{36} H^{50} N^{8} O^{11}$ und $C^{36} H^{50} N^{8} O^{13}$ und können Ory-protein genannt werden.

3) Schwefel iſt kein weſentlicher Beſtandtheil des Niederſchlags, der durch Eſſigſäure in einer Auflöſung der eiweißartigen Subſtanzen in Kali, in der Wärme bereitet, erzeugt wird; die Quantität deſſelben iſt verſchieden; die Form dieſer Schwefelverbindung die der unterſchweſeligen Säure.

Digitized by Google

Ueber Behenöl

von

Dr. A. Völcker.

Herr Prof. Mulder, unter deſſen Leitung ich die chemiſche Unterſuchung des Behenöls ausgeführt habe, hatte die Güte, dem Berichte über dieſelbe folgende Einleitung voraus zu ſchicken:

„Das jederzeit fühlbare Bedürfniß fetter, nicht oder nur langſam ranzig werdender Oele heißt uns das Beſtreben des Herrn Baron von Raders, in den weſtindiſchen Kolonien eine Pflanze anzubauen, die ein ſolches Oel in reichlicher Menge liefert, in hohem Grade anerkennen. Seiner Sorgfalt hat man es zu verdanken, daß bis zu dem 1. Jan. 1846 auf Curacao über 20,000, auf Bonaire 110,000, auf Aruba 18,000 Bäume angepflanzt waren. Dieſe Bäume ſind unter dem Namen Kelorbäume angewandt, ihre Samen liefern ein Oel, das, früher in der Arzneikunde bekannt, von der Cacaobutter verdrängt wurde, das aber, was deſſen Güte und Brauchbarkeit betrifft, keinem andern Oele nachſteht. Das durch Auspreſſen der Samen erhaltene Oel wird in Frankreich mit 20 Francs für das Kilogramm bezahlt: ein Preis, der den Maaßſtab für den Werth und die Koſtbarkeit dieſes Produkts abgibt.“

Digitized by Google

„Ich mußte alſo erfreut darüber ſein, von Sr. Excellenz dem Miniſter der Colonien mit der Unterſuchung dieſes Oeles beauftragt zu werden, und theile in Folge derſelben Einiges mit, was dazu beitragen kann, daſſelbe mehr unter uns bekannt zu machen, als es bis jetzt zu ſein ſcheint.“

„Die Pflanze kommt unter dem Namen von Hyperanthera Moringa Vahl., Guilandina Moringa Lin., Aroma Morunga Lour., Moringa Zeylanica Lam., Moringa Oleifera Lam., Moringa Nux ben Desf., Moringa pterygosperma Gärtn., Decandria Monog., Leguminosæ vor, und iſt ein Baum, der in Syrien, Egypten, Malabar, auf Ceylon, an vielen Orten in Amerika und anderwärts ziemlich häufig vorkommt; ein hoher Baum, mit glattem Stamme und doppelt gefiederten Blättern, der 1½ Fuß lange, dreiſeitige Schoten trägt, welche eine weiche Subſtanz und dreikantige graue Samen, von der Größe einer Haſelnuß, einſchließen. Die weiche Subſtanz der Schoten und der Wurzel können als Nahrungsmittel dienen. Die Samen ſind nicht geflügelt, ſie ſind mit einer grauen, dünnen, leicht zerbrechlichen Samendecke umgeben, welche die Nuces Behen, Balani myrepsicæ, Glandes unguentariæ umſchließen, dieſe liefern ein Viertel ihres Gewichtes an Behenöl, ol. balatinum, ol. balanium, ol. balaninum, ol. balzaninum. Die Samen haben einen bitteren, ſcharfen Geſchmack, und verurſachen Purgieren. Das durch Auspreſſen daraus bereitete Oel jedoch ſchmeckt angenehm milde, beſitzt keine purgierende Eigenſchaft, ſondern befördert, ebenſo wie Olivenöl, milde den Stuhlgang. Ein Eßlöffel voll davon eingenommen, wirkt nicht die geringſte unangenehme Empfindung.“

„Es hat ein ſpecifiſches Gewicht von 0,912, eine ſehr hellgelbe Farbe, iſt in warmen Tagen vollſtändig flüſſig, bei niederigeren Temperaturen dickflüſſig und im Winter meiſtens feſt; es iſt ganz geruchlos, reagirt neutral und wird, ſelbſt

Digitized by Google

dann, wenn es bei einer erhöhten Temperatur der Luft ausgesetzt ist, in sehr langer Zeit nicht ranzig. Aus diesem Grunde verdient es den Vorzug vor vielen fetten Oelen, und steht keinem andern an Reinheit des Geschmacks oder irgend einer andern Eigenschaft nach."

„In Italien wendet man es sehr häufig zur Bereitung von Parfümerieölen an. Zu diesem Zwecke tränkt man Tücher mit Behenöl, schüttet wohlriechende Blumen auf dieselben und preßt, so daß das flüchtige Oel der Blumen in das Behenöl eindringe. In Indien hat man ihm das eigenthümliche Vermögen zugeschrieben, Rheumatismus und Podagra zu heilen, wenn man es in die Haut einreibt, ein Umstand, der aus einer allgemeinen Eigenschaft der fetten Oele und keineswegs aus einem specifischen Vermögen desselben abgeleitet werden muß. Dieser Gebrauch reiht dieses Oel wieder an die erweichenden, nicht ranzig werdenden Oele."

„So wie ich dieses Oel kennen gelernt habe, ist es zu Arznei- und Hausgebrauch eben so anwendbar, als das beste Olivenöl, und es kann überall, wo dessen stärkere Consistenz nicht hinderlich ist, als eines der besten Oele angewendet werden."

„Die chemische Untersuchung, unter meinen Augen von Dr. A. Völcker ausgeführt, hat nachstehende Resultate geliefert."

Digitized by Google

Chemiſche Unterſuchung des Behenöls.

Um die Säuren des Behenöls, welches bei 15° C noch dickflüſſig und erſt bei 25° vollkommen geſchmolzen erſcheint, einer Unterſuchung zu unterwerfen, verſeifte ich letzteres mit Kali und zerſetzte die Seife mit Salzſäure. Das Behenöl verſeifte ſich mit Kali vollkommen, allein zur vollſtändigen Verſeifung der letzten Antheile unzerlegten Oels bedarf es eines längere Zeit fortgeſetzten Kochens mit concentrirter Kalilauge. Die aus der durchaus fetten Seife vermittelſt Salzſäure abgeſchiedenen fetten Säuren wurden zwiſchen Fließpapier ſtark gepreßt, um die flüſſigen Säuren von den feſten zu trennen. Aus 400 Gr. Behenöl erhielt ich 68 Gr. feſte Säuren. Sie wurden in heißem Weingeiſt von gewöhnlicher Stärke aufgelöſt, die beim Erkalten ausgeſchiedenen Kryſtalle geſammelt und durch Preſſen getrocknet. Beim Auflöſen in Alkohol blieben einige Flocken einer fetten Säure zurück, die erſt durch eine große Menge ſtarken kochenden Alkohols aufgelöſt wurden und ſich daraus beim Erkalten als ſtark glänzende kryſtalliniſche Blättchen ausſchieden. Durch mehrmaliges Umkryſtalliſiren derſelben wurde eine Säure erhalten, deren Schmelzpunkt conſtant bei 83° C war. Die geringe Menge dieſer in dem von mir unterſuchten Behenöl enthaltenen Subſtanz erlaubte mir nicht, eine nähere Unterſuchung damit anzuſtellen. Die einzige damit gemachte Analyſe gab folgendes Reſultat:

C 81,63
H 13,86.

Nachdem dieſe Subſtanz von den andern fetten Säuren abgeſchieden war, wurde dieſelbe in ſtarkem Alkohol aufgelöſt

Digitized by Google

und die beim Erkalten erhaltenen Krystalle in der Art umkrystallisirt, daß das zuerst Auskrystallisirte bei Seite gesetzt wurde, um die etwa noch vorhandenen bei obiger Behandlung mit aufgelösten Antheile der bei 83° schmelzenden Substanz zurückzuhalten. Die später ausgeschiedenen Krystalle, die gebildet wurden, so lange die Flüssigkeit noch ziemlich warm war, wurden wieder besonders genommen, sowie die zuletzt abgeschiedene Säure. Jede dieser beiden Portionen wurde sechs bis achtmal umkrystallisirt, nämlich so lange bis das zuerst Auskrystallisirte mit dem zuletzt Auskrystallisirten gleichen Schmelzpunkt zeigte. Auf diese Weise erhielt ich zwei Massen, von constantem Schmelzpunkt. Die erstere schmolz bei 76° und erstarrte zwischen 70 und 72°; des Schmelzpunkt bei der anderen war 59 — 60° C.

Die bei 76° C schmelzende fette Säure erstarrte zu glänzenden, blendend weißen, nadelförmigen Krystallen, die zu Pulver gerieben werden können, und sich im Aeußern von Stearinsäure nicht unterscheiden lassen. Allein außer dem etwas höheren Schmelzpunkt weichen sie in der Zusammensetzung von Stearinsäure ab. Ich habe diese fette Säure, die einen größeren Kohlenstoffgehalt als die Stearinsäure zeigt, Behensäure genannt.

Die analytischen Resultate sind:

1) 0,2555 gab 0,727 CO^2 und 0,295 HO.
2) 0,356 „ 1,014 „ „ 0,415 „
3) 0,30925 „ 0,8825 „ „ 0,363 „
4) 0,219 „ 0,623 „ „ 0,246 „

Dies entspricht in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.
C	77,68	77,76	77,89	77,68
H	12,65	12,92	13,01	12,46
O	9,67	9,32	9,10	9,86.

Digitized by Google

Zur Bestimmung des Atomgewichts wurde das durch Fällung einer alkoholischen Auflösung der Sodaseife mit neutralem essigsaurem Bleioxyd dargestellte Bleisalz untersucht.

0,941 gab 0,1725 Blei und 0,060 Bleioxyd = 26,17 Pb O p. Ct.

0,798 gab 0,125 Blei und 0,072 Bleioxyd = 25,86 Pb O.

Ferner gaben mit Kupferoxyd verbrannt:

0,3005 Bleisalz 0,6465 CO^2 und 0,257 HO.
0,3375 „ 0,7205 „ „ 0,2895 „

Dies gibt in 100 Theilen:

	I.	II.
C	58,75	58,30
H	9,49	9,51
O	5,92	6,03
Pb O	25,86	26,16.

Berechnet man nach diesen Analysen die Zusammensetzung für das Bleisalz, so stimmt damit am besten folgende Formel:

$$C^{42} H^{82} O^3 + Pb O.$$

Nach dieser Formel erhält man für das Bleisalz folgende Zahlen:

		in 100 Th.
42 At. Kohlenstoff	3155,04	58,84
82 „ Wasserstoff	511,68	5,54
3 „ Sauerstoff	300,00	5,57
1 „ Bleioxyd	1394,64	26,05
	5361,36	100,00.

Das Atomgewicht der wasserfreien Säure beträgt hiernach 3966; durch den Versuch wurde 3936 gefunden. Die hypothetische Zusammensetzung der wasserfreien Säure ist also:

Digitized by Google

		in 100 Th.
42 At. Kohlenstoff	3155,04	79,54
82 „ Wasserstoff	511,68	12,89
3 „ Sauerstoff	300,00	7,57
	3966,72	100,00.

Das Hydrat der Säure nach dieser Formel berechnet gibt folgende Zahlen:

		in 100 Th.
42 At. Kohlenstoff	3155,04	77,35
84 „ Wasserstoff	524,16	12,84
4 „ Sauerstoff	400,00	9,81
	4079,20	100,00.

Das Natronsalz wurde dargestellt durch Verseifen der Säure mit überschüssigem kohlensaurem Natron, Auflösen der getrockneten Seife in absolutem Alkohol, Abfiltriren von dem zurückbleibenden Ueberschuß von kohlensaurem Natron und völliges Trocknen im Wasserbade. Durch Auflösen in Alkohol erhält man eine klare, galatinöse Masse, die auch nach langem Stehen kein Krystall absetzt; hat man aber den Seifenleim mit vielem Alkohol verdünnt, so scheidet sich aus der gallertartigen Masse das Natronsalz nach einiger Zeit in krystalinischen Körnchen aus, wodurch das behensaure Natron leicht von stearinsaurem unterschieden werden kann, welches letztere mit Alkohol ebenfalls eine gallertige Masse bildet, aus der es sich jedoch nach einiger Zeit in nadelförmigen Krystallen abscheidet.

0,556 Natronsalz gab 0,110 Na O, SO^3 8,658 Na O, p. Ct.
0,7795 „ „ 0,1535 „ „ „ 8,618 „ „ „ „

Ferner gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt:

0,324 Natronsalz 0,854 CO^2 und 347 HO.
0,3255 „ 0,862 „ „ 343 „

Digitized by Google

Woraus sich ergibt:

	I.	II.
C	71,95	72,30
H	11,88	11,68
O	7,95	7,36
Na O	8,62	8,66.

Die theoretische Zusammensetzung verlangt:

		in 100 Th.
42 At. C	3155,04	72,43
82 „ H	511,68	11,74
3 „ O	300,00	6,88
1 „ Na O	389,73	8,95
	4356,45	100,00.

Das Barytsalz, in seinen physikalischen Eigenschaften nicht von stearinsaurem Baryt zu unterscheiden, wurde erhalten durch Fällung einer weingeistigen Lösung des Natronsalzes mit Chlorbarium. Von dem Barytsalze wurde erhalten durch Verbrennen und Versetzen mit Schwefelsäure: auf 0,439 Substanz 0,125 Ba O, SO^3, dies gibt 18,708 Ba O, p. Ct.; nach der Berechnung hätte 19,41 Ba O gefunden werden müssen.

Ferner gaben:

0,346 behensaurer Baryt 0,822 CO^2 und 0,326 HO, wonach die procentische Zusammensetzung:

	gefunden	At.		berechnet
C	64,84	42	3155,04	64,12
H	10,45	82	511,68	10,40
O	6,00	3	300,00	6,07
Ba O	18,71	1	955,29	19,41
	100,00		4922,01	100,00.

Endlich versuchte ich noch den Aether dieser Säure darzustellen; ich bediente mich hiezu des salzsauren Gases, das ich

Digitized by Google

bis zur Sättigung in die Lösung der Säure in absolutem Alkohol leitete. Noch ehe die Flüssigkeit vollkommen mit salzsaurem Gase gesättigt war, schieden sich schon einige Krystalle des gebildeten Aethers ab. Die Flüssigkeit wurde ein wenig erwärmt und darauf die Salzsäure durch bloßes Schütteln mit warmen Wasser vollständig entfernt.

Ich erhielt ein schönes, halbdurchsichtiges, geruchloses, ungefärbtes, krystalinisches Produkt, dessen Schmelzpunkt bei 48 — 49° lag. Mit Kali gekocht, schied sich beim Zusatz von Salzsäure die unveränderte Säure und Alkohol ab.

Von diesem Aether gab 0,219 Substanz 0,6305 CO^2 und 0,2565 H^2O.

Dies gibt in 100 Theilen:

C	78,608
H	12,980
O	8,412
	100,000.

Diese Verhältnisse entsprechen einer Verbindung, wo im Säurehydrat das Wasseratom durch 1 Atom Aethyloxyd ersetzt ist, was folgende Zusammensetzung gibt:

				in 100 Th.
C	42		3155,04	78,01
H	82		511,68	12,96
O	3		300,00	9,03
				100,00.
Aethyloxyd 1		4 C	300,48	
		10 H	62,40	
		1 O	100,00	
			4429,60.	

Ich habe oben erwähnt, daß durch öfteres Umkrystallisiren des 2ten Theiles der festen Säuren eine fette Säure erhalten wurde, deren Schmelzpunkt zwischen 59 und 60 liegt. Diese

Säure zeigt im Aeußern alle Eigenschaften der Margarinsäure, wie sie auch die Elementaranalyse des Hydrats und des Bleisalzes bestätigt wurde.

0,333 Substanz mit Kupferoxyd verbrannt gab 0,905 CO^2 und 0,389 H^2O.

0,274 Substanz gab 0,758 CO^2 und 0,313 H^2O, woraus sich für das Hydrat folgende Zusammensetzung ergiebt:

		gefunden I.	gefunden II.
34 At. Kohlenstoff	2554,08	75,36	75,52
68 „ Wasserstoff	424,32	12,89	12,68
4 „ Sauerstoff	400,00	11,75	11,80
	3378,40	100,00	100,00.

berechnet
C 75,60
H 12,56
O 11,84
100,00.

Durch Verbrennen erhielt ich aus dem Bleisalze:

Auf 0,842 Substanz 0,182 Blei und 0,054 Bleioxyd.

Dies gibt in 100 Theilen 29,577 Bleioxyd.

0,746 Substanz gab 0,163 Blei und 0,045 Bleioxyd = 29,448 Pb O, p. Ct.

Ferner gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd:

0,362 margarinsaures Bleioxyd 0,724 CO^2 und 0,286 H^2O.
0,284 „ „ 0,5685 „ „ 0,228 „ „
wonach sich folgende Resultate herausstellen:

			gefunden in 100 Th.		berechnet
C	34	2554,08	54,60	54,66	54,81
H	66	411,84	8,84	8,91	8,84
O	3	300,00	6,98	6,85	6,42
Pb O	1	1494,64	29,58	29,58	29,93
		4660,56	100,00	100,00	100,00.

Digitized by Google

Die in dem Behenöl enthaltenen flüssigen Säuren wurden zur näheren Untersuchung mit Bleioxyd verseift, die gut getrocknete Bleiseife alsdann mit Aether übergossen. Das in dem Aether gelöste ölsaure Bleioxyd wurde mit Salzsäure zerlegt, wodurch nach dem Abdestilliren des Aethers die Oelsäure als eine schwach gelbliche Flüssigkeit erhalten wurde.

Es ist unmöglich, aus der so erhaltenen Oelsäure übereinstimmende Resultate über ihre Zusammensetzung zu erhalten, da sie schon in gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff begierig aufnimmt, bei erhöhter Temperatur geschieht dies noch in höherem Grade, sie färbt sich dabei immer dunkler und nimmt einen stechenden wiedrigen Geruch an.

Die Analysen, die mit roher Oelsäure angestellt wurden, gaben unter andern folgende Resultate:

In 100 Theilen Oelsäure waren enthalten:

C	72,73	71,29	73,34
H	11,31	10,68	12,06
O	15,96	18,03	14,60
	100,00	100,00	100,00.

Ich versuchte deßhalb, reine Oelsäure nach der Methode, die Gottlieb in seiner schönen Arbeit über die Oelsäure angibt, darzustellen. Zu dem Ende wurde die rohe Oelsäure mit überschüssigem Aetzammoniak verseift, die erhaltene Ammoniakseife alsdann mit Chlorbarium bei Abschluß der Luft gefällt, der entstandene Niederschlag schnell von der Flüssigkeit abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet. Durch Auflösen in starkem, kochenden Alkohol, Abfiltriren von dem Ungelösten und erkalten lassen, erhielt ich, nachdem diese Operation einigemal wiederholt worden, den ölsauren Baryt als ein leichtes, schneeweißes Pulver; dasselbe mit Weinsteinsäure zerlegt, liefert reine Oelsäure als eine vollkommen farblose, wasserhelle Flüssig-

Digitized by Google

keit, die schon über 0° zu einem krystallinischen Gemenge erstarrte und überhaupt alle Eigenschaften, die Gottlieb von der reinen Oelsäure namhaft macht, zeigte, mit Ausnahme, daß die von mir dargestellte Oelsäure aus Behenöl, wiewohl sehr schwach, sauer reagirt. Es ist mir nicht gelungen, Oelsäure aus Behenöl darzustellen, die keine Spur einer sauren Reaction zeigt, wie Gottlieb dies von der Oelsäure, die er bereitet, angibt. Die Säure, mit Kupferoxyd verbrannt, liefert Resultate, die mit denen, die Gottlieb für Oelsäure aus verschiedenen fetten Oelen erhielt, sehr gut übereinstimmen, was einen neuen Beweis dafür liefert, daß reine Oelsäure aus den verschiedensten Oelen und Fetten immer gleiche Zusammensetzung hat und daher verschiedene Oelsäuren nicht existiren.

1) 0,266 Oelsäure aus Behenöl in luftleeren Räumen über Schwefelsäure getrocknet, geben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,7445 CO^2 und 0,289 H^2O.

2) 0,274 Oelsäure 0,764 CO^2 und 0,3015 H^2O.

3) 0,2445 „ 0,683 „ „ 0,2665 „ „

Das Oelsäurehydrat enthält hiernach in 100 Theilen:

	I.	II.	III.
C	76,50	76,12	76,25
H	12,14	12,20	12,08
O	11,36	11,68	11,67
	100,00	100,00	100,00.

Nach der Formel $C^{36}H^{68}O^4$ berechnet, besteht die Oelsäure in 100 Theilen aus:

		in 100 Theilen
36 At. Kohlenstoff	2704,32	76,64
68 „ Wasserstoff	424,32	12,02
4 „ Sauerstoff	400,000	11,34
	3528,64	100,00.

Digitized by Google

Das Barytsalz auf oben angegebene Weise bereitet gab durch Verbrennen:

0,634 Substanz 0,181 Ba O, CO^2 = 21,91 Ba O, p. Ct.

0,7645 „ 0,2015 „ „ „ = 21,98 „ „ „ „

Ferner gaben:

0,408 ölsaurer Baryt 0,9205 CO^2 und 0,348 H^2 O.

0,2645 „ „ 0,597 „ „ 0,226 „ „

Dies gibt in 100 Theilen:

			gefunden		berechnet
			I.	II.	
C	36	2704,32	61,59	61,63	61,86
H	66	411,84	9,46	9,50	9,42
O	3	300,00	7,03	6,89	6,86
Ba O	1	955,29	21,92	21,98	21,86
		4371,45	100,00	100,00	100,00.

Durch diese Untersuchung ist das von Prof. Mulder ausgesprochene Urtheil über Behenöl hinreichend bestätigt; Behenöl ist eine Verbindung aus Elaïn, Margarin und einer fetten Substanz, die bei dem Verseifen eine fette Säure liefert, die keine Stearinsäure ist, aber sich derselben in ihrer Zusammensetzung und Eigenschaften nähert. Uebrigens kommt darin eine kleine Menge einer wachsartigen Substanz vor, die jedoch bei keiner Anwendung, die man von diesem Oel machen wird, irgend einen nachtheiligen Einfluß ausüben kann, da deren Menge höchst unbedeutend ist. Was aber auch durch die chemische Untersuchung gefunden werde, die Erfahrung hat das Behenöl als ein ausgezeichnet mildes fettes Oel erwiesen.

Digitized by Google

Ueber amorphes Chinin

von

G. J. Mulder.

Keinen ſchöneren Dienſt hat jemals die Chemie der Arzneikunde erwieſen, als ſie dies in der Entdeckung des Chinin gethan hat. Durch dasſelbe hat dieſe Kunſt ein Mittel, das, richtig angewendet, ſelten den Arzt im Stiche läßt; die Bereitungsweiſe des Chinin iſt genau beſtimmt und die Kennzeichen ſeiner Reinheit hängen von ſo feſten Beſtimmungen ab, wie man dies von einem ſo wichtigen Stoff verlangen darf. Der Arzt, der eine intermittens apoplectica zu bekämpfen hat, verläßt ſich darauf, als wie auf einen unerſchütterlichen Sturmesanker und errettet ſeinen Kranken von einem beinahe gewiſſen Tod.

Es ſind noch keine Surrogate für Chinin aufgefunden, und ſollte das einmal der Fall ſein, ſo müſſen dieſe daſſelbe ſein, was Chinin iſt: ein Heilmittel, das richtig angewendet, ſelten fehlt; ein Mittel, deſſen Aechtheit und Reinheit an unwandelbare Regeln gebunden iſt.

Jeder Verſtändige, jeder, der ein Herz in der Bruſt trägt, das nicht durch grobe Selbſtſucht verſtockt iſt, wird kein Heilmittel als Surrogat für Chinin anzuempfehlen wagen, wenn

Digitized by Google

es nicht als solches durch eine ausgedehnte ärztliche Erfahrung erkannt worden ist. Die ärztliche Erfahrung allein kann hier ein Urtheil geben, nicht die Chemie. Findet man auch hundert Substanzen, die ebensoviel C H N O als wie Chinin enthalten, die dasselbe Atomgewicht haben, so beweist dies alles nichts für die Heilkräfte dieser Substanzen. Die ganze Reihe der isomeren und polimeren Körper lehrt jeden Chemiker, daß die Eigenschaften, d. h. die Reaktionen, die auf den thierischen Organismus ausgeübt werden, nicht mit der procentischen Zusammensetzung oder dem Aequivalentgewicht im Verhältniß steht.

Ich habe es für meine Pflicht gehalten, die Aufmerksamkeit hierauf zu lenken, da man unlängst (Annal. der Chemie und Pharm., Juni 1846, p. 348) unter dem verführerischen Namen amorphes Chinin eine gewisse unreine, braune Substanz, die auch wohl Chinoïdin genannt wird, als Surrogat für Chinin anempfohlen, und hierzu vor allem die chemische Zusammensetzung zu Hülfe genommen hat. Chinoïdin ist eine braune Substanz, die bei der Bereitung des schwefelsauren Chinins in der Mutterlauge zurückbleibt und vielerlei andere Stoffe enthalten kann. Sättigt man die Lauge, aus der schwefelsaures Chinin auskrystallisirt, mit einem kohlensauren Alkali, so wird ein Niederschlag erzeugt, der das Chinoïdin bilden soll: eine harzartige Substanz, die mit Säuren keine krystallisirbaren Salze bildet, dieselben aber sättigt.

Daß darin ein oder mehrere eigenthümliche Körper vorkommen, ist keinem Zweifel unterworfen, allein man kennt dieselben noch nicht; es ist noch keine Bereitungsweise für eine so wichtige Substanz, wie die ist, die Chinin ersetzen könnte, bekannt; wir besitzen keine Kennzeichen der Aechtheit und Reinheit, im Gegentheil wird dem Betrug die Thüre

Digitized by Google

geöffnet, wenn man braune, harzartige Substanzen für richtige Arzneimittel ausgibt, mögen sie auch Chinolein geben, eine Substanz, die Chinin und Steinkohlen liefern und deßhalb aus ganz verschiedenen Körpern bereitet werden kann; werden sie auch beim Pulverisiren stark elektrisch; seien sie auch schwer in Wasser löslich; schmeckten sie auch bitter; seien sie auch leicht in Alkohol, Aether oder Säuren löslich und aus letzterer Lösung durch Ammoniak fällbar ꝛc. (Annal. ebendas., pag. 350). Dies alles beweist nichts für die heilkräftige Wirkung des Chinoïdins, der unreinen braunen Substanz, die kein Chemiker zu einer chemischen Untersuchung tauglich erachten und die noch viel weniger als ein Ersatzmittel für Chinin gelten kann. Es streitet nach meiner Ansicht nicht nur gegen die ersten Regeln der Arzneikunde, diese braune Substanz für rein zu halten, wenn sie in verdünnten Säuren, Alkohol und Aether auflöslich ist und aus der Auflösung in Säuren durch Ammoniak in unverändertem Gewicht wieder gefällt wird (Annal. ebendf. pag. 354), sondern auch gegen die ersten Regeln der Menschlichkeit, denn manche schmutzige braune Substanz entspricht vollkommen denselben Erfordernissen.

Was nun die gefundene Zusammensetzung dieses braunen Körpers anbetrifft, so würde dies noch nichts für dessen Heilkräfte beweisen, wenn sie auch vollkommen identisch mit Chinin wäre. Allein es scheinen, wie dies zu erwarten war, sehr große Differenzen zu bestehen. Eine Sorte Chinoïdin gab 8,04, eine andere 9,54% N; eine Sorte gab 73,14, eine andere 74,33% C.

Berechnen wir nun die Zusammensetzung dieser Gemenge, so erhalten wir, wenn wir H = 7,69 bis 7,57% setzen, (Annal. 1846, Juni pag. 352) für die erste und für die dritte Sorte der braunen harzartigen Chininsubstanz:

(C = 75; H = 6,25; N = 87,5.)

Digitized by Google

	Erſte Sorte.			Dritte Sorte.			Chinin.	
	gef.	At.	berech.	gef.	At.	berech.	At.	berech.
C	73,14	42	72,9	74,33	36	74,5	20	74,1
H	7,69	52-54	7,4	7,57	44	7,6	24	7,4
N	8,04	4	8,1	9,54	4	9,6	2	8,6
O	11,13	5	11,6	8,56	3	8,3	2	9,9.

Die berechnete Zuſammenſetzung drückt ziemlich nahe das aus, was gefunden wurde. In der erſten Sorte iſt eine Unſicherheit von H^2: ich habe 52 berechnet. Es iſt nicht angegeben, ob N in einer oder in zwei Sorten beſtimmt worden iſt; vielleicht ſind 8,04 und 9,54 nicht richtig geſetzt.

Dieſe zwei Körper haben nur ſehr wenig mit einander gemein; ſind ſie Gemenge zweier Alkaloïde, ſo können ſie ſein:

C	20 + 22	18 + 18
H	26 „ 26	22 „ 22
N	2 „ 2	2 „ 2
O	3 „ 2	1 „ 2

oder was man ſich auch denken will, aber in keinem Falle Chinin, denn ſo ſchlecht wird man einen ſolchen wichtigen Körper, dem man den Werth beilegt, das Chinin zu erſetzen, nicht analyſirt haben, daß man anſtatt N = 8,6 in der einen Sorte 8,04, in der andern 9,54 % fände und bei der Verbrennung ein Fehler in C von 0,6 % machte.

Es iſt wahr: das Mittel aus 8,04 und 9,54 iſt 8,79, was ſich 8,6% N ſehr nähert; allein in wichtigen Unterſuchungen nimmt man nie Mittelwerth aus derartigen Verſuchen an.

Die Analyſe eines Platinaſalzes einer unreinen Subſtanz, beſtehend aus einem vielfältigen Gemenge, hat gleichfalls bei einem ſo wichtigen Stoffe keinen Werth, wenn ſchon die Reſultate vollkommen mit einer gedachten Formel übereinſtimmen; denn die Analyſe der Subſtanz ſelbſt hat große Unterſchiede

Digitized by Google

gezeigt und das Platinasalz wird nicht als Arzneimittel angewandt. Stimmte aber auch alles überein, was die Analysen liefern können: ich wiederhole es, der Heilkunst bringt es keinen Nutzen; es kann hier nicht als Beweis dienen. Gummi, Zucker und Amylum haben auch dieselbe Zusammensetzung; in arzneilicher Beziehung hält man sie nicht für gleich.

Die Erfahrung des Dr. Natarp (Annal. ebendas. p. 351), daß Chinoïdin, oder dieses braune Gemeng Fieber vertriebe, wird durch diejenige Anderer bestätigt; aber auch Pfeffer, römische Kamillen und Salicin vertreiben einige Fieber.

Es ist nicht nöthig Stoffe aufzufinden, womit man Fieber vertreiben kann, wir besitzen deren genug; sondern es ist hier nur die Rede von einem Surrogat für Chinin, und kein Arzt, der es gut mit seinen Kranken meint, der weiß zu schätzen, wie die Pharmacie darnach strebt, die Reinheit der Arzneimittel zu vergrößern, gute Bereitungsweisen für dieselben auszudenken, auf mögliche Verfälschung hinzuweisen; kein Arzt, der zu würdigen weiß, wie man darnach getrachtet, Kennzeichen der Aechtheit und Reinheit des Chinins aufzufinden; kein Arzt, der von dem Pharmaceut weiße schwefelsaure Magnesia oder weißes schwefelsaures Natron verlangt, wird in wichtigen Fällen anstatt Chinin eine unbekannte braune Substanz verordnen.

Man muß deßhalb mit der Anwendung des sogenannten Chinoïdins so lange warten — wäre es auch viel heilkräftiger als Chinin, was ich unentschieden lasse — bis man dessen Aechtheit und Reinheit prüfen kann. Arme und Reiche machen hier nur allein bei groben Egoisten einen Unterschied.

Ich schließe daher mit der Warnung gegen das, was in den Annalen über sogenanntes amorphes Chinin mitgetheilt ist, als wäre man im Stande, die patentirte Substanz anstatt Chinin zu gebrauchen. Gewinnsucht darf keinen Mord begehen;

Digitized by Google

die Wiſſenſchaft darf nicht dazu mißbraucht werden, dem unreinſten Eigennutz, den man ſich vorſtellen kann, in die Hände zu wirken, wenn dabei Menſchenleben auf das Spiel geſetzt werden. Die Chemie muß die Arzneikunde nicht betrügen.

Patente mögen das Volk verblenden; dem Mann der Wiſſenſchaft ſind ſie werthlos; er ſucht reine Wahrheit, nicht ſchmutziges Geld. Oder ſucht er das Letztere, ſo trifft ihn Verachtung.

Digitized by Google

Digitized by Google

Chemiſche Unterſuchungen,

herausgegeben

von

G. J. Mulder,
Profeſſor an der Univerſität zu Utrecht.

Unter des Verfaſſers Mitwirkung überſetzt

von

Dr. A. Völcker.

Drittes Heft.

Frankfurt a. M.
Verlag der S. Schmerber'ſchen Buchhandlung.
(Nachfolger Heinrich Keller.)
1848.

Digitized by Google

Digitized by Google

Inhalt.

Seite

Ueber die Zuſammenſetzung des Muskelgewebes der Fiſche. (Von Dr. E. H. v. Baumhauer) 293

Ueber das auflösliche Eiweiß der Fiſche. (Von demſelben) . . . 321

Ueber Dumas' Stickſtoffbeſtimmungsmethode 332

Ueber die Methode, den Phosphor in organiſchen Verbindungen zu beſtimmen 342

Ueber die Veränderung der eiweißartigen Körper in dem Magen bei der Verdauung 354

Protein aus Fleiſch 361

Ueber pflanzliche Proteinverbindungen 363

Ueberſicht der Proteinverbindungen 379

Ueber den in den Annalen der Chemie und Pharmacie, April 1847, erſchienenen Anhang 381

Digitized by Google

Ueber die Zusammensetzung der Muskelgewebe der Fische

von

Dr. E. H. von Baumhauer,
Professor an dem königl. Athenäum zu Maestricht.

Die verschiedenen Bestandtheile der Säugethiere sind fast alle ziemlich genau untersucht worden, und besonders die Zusammensetzung dieser Substanzen hat dem Aufbau der Thierchemie zur Grundlage gedient, während die Formelemente der übrigen Wirbelthiere und auch der wirbellosen Thiere einigermaßen vernachlässigt worden sind.

Die Zusammensetzung der Muskelgewebe der Säugethiere und insbesondere des Rindviehs war schon früher Gegenstand der Bemühungen der Chemiker. Schon 1699 untersuchte Geoffroy, welche Quantität auflöslicher Substanz kochendes Wasser aus dem Fleische verschiedener vierfüßiger Thiere aufnahm, und zugleich wie viel Wasser letzteres enthielt, während später Thouvenel die Natur jener auflöslichen Substanzen untersuchte. 1807 bereicherte Berzelius die Chemie mit einer genauen ausführlichen Untersuchung über die verschiedenen, sowohl auflöslichen als auch unauflöslichen Substanzen des Ochsenfleisches, und derselbe bestimmte, gleich wie Braconnot, die Quantität einer jeden dieser Substanzen in

100 Theilen Fleisch, welche letztere Bestimmungen später von Schütz, Schloßberger und von Bibra in einer ausführlichen Weise wiederholt wurden. Die beiden letzten Chemiker haben diese quantitative Bestimmung der in dem Fleische enthaltenen Substanzen nicht allein mit dem Fleische der Säugethiere angestellt, sondern dieselbe auch auf die drei anderen Klassen der Wirbelthiere ausgedehnt.

Sie fanden das Fleisch der Fische folgendermaßen zusammengesetzt:

Schloßberger*):

	Cyprinus nasus, carassius u. barbus.	Salmo fario.
Fibrin und Zellgewebe	12,0	11,1
Uncoagulirtes Eiweiß, Cruor . .	5,2	4,4
Alkoholisches Extrakt und Salze .	1,0	1,6
Wässeriges Extrakt	1,7	0,2**)
Knochenasche mit thierischer Substanz		2,2
Wasser und Verlust	80,1	80,5
	100,0	100,0.

Schloßberger gibt an, daß das Fibrin in den verschiedenen Thierklassen identisch sei, bemerkt jedoch, daß das Fleisch der Fische keine Blutkörperchen enthalte, wie das Fleisch der Säugethiere und Vögel; er erwähnt ferner, daß der abgedampfte, mit kaltem Wasser bereitete Auszug nach dem Verbrennen eine Asche hinterlasse, die Schwefel, Phosphor und Eisen enthält, sowie daß das auflösliche Eiweiß von Fischen früher coagulire, als das von Säugethieren und Vögeln.

*) Pharmac. Centralblatt, 1842, p. 41.

**) Was bei Salmo fario als wässeriges Extrakt angeführt ist, ist ein nach dem Abdampfen in Wasser löslicher Körper und enthält das als Knochenasche angeführte, gleichfalls wässerige Extrakt.

Digitized by Google

Letztere Beobachtung habe ich in meinen Untersuchungen bestätigt gefunden; das Eiweiß fing schon bei 50° C an zu gerinnen.

Von Bibra's Analysen*) gaben folgende Resultate:

	Cyprinus nasus.	Cyprinus carpio.
Muskelfasern, Gefäße ꝛc.	9,42	11,31
Auflösliches Eiweiß . .	1,38	2,35
Glutin	2,13	1,98
Extraktivstoffe . . .	4,36	3,47
Fett	0,54	1,11
Wasser	82,17	79,78
	100,00	100,00.

Von Bibra untersuchte auch noch die unorganischen Bestandtheile der Muskeln von Perca fluviatilis und Cyprinus carpio, und fand in Muskelfleisch:

Perca fluviatilis.	Cyprinus carpio.
7,08	6,16.

Und in 100 Theilen Asche:

	Perca fluviatilis.	Cyprinus carpio.
Kochsalz	1,27	1,31
Schwefelsaures Natron .		12,30
Phosphorsaure Alkalien .	54,39	44,19
Phosphorsaure Erden .	44,34	42,20
Kohlensaure Alkalien .	Spuren	
Eisen	Spuren	Spuren
	100,34	100,20.

Wie bereits erwähnt, hält Schloßberger das Fibrin, oder, besser gesagt, den in Wasser unauflöslichen Antheil der

*) Pharmac. Centralblatt, 1846, p. 68.

Digitized by Google

Muskelsubstanz der Fische für identisch mit dem Faserstoff der Säugethiere; da dies jedoch nicht durch Analysen bewiesen ist, so hielt ich es für nothwendig, diese Meinung durch Versuche zu prüfen. Die Zusammensetzung der Muskelfasern der Ochsen sind aus den Analysen von Playfair und Böckmann*) und besonders aus denen Adriani's und Mulder's bekannt; erstere fanden für Ochsenfleisch:

C = 75,12.

	gefunden		At.	berechnet
C 53,71	52,72	52,96	48	54,29
H 7,88	7,94	7,84	78	7,33
N 15,71	15,67		12	15,80
O 22,70	23,67		15	22,58**)
S nicht bestimmt.				

*) Liebig's org. Chemie in ihrer Anwendung auf Physiologie und Pathologie. 1842, p. 324.

**) Da ich zur Vergleichung der Resultate alle Analysen nach denselben Atomgewichten, nämlich C = 75,12, H = 6,2398 und N = 87,5 berechnete, so that ich dies auch mit den Analysen von Playfair und und Böckmann, worüber Liebig an dem angeführten Orte die Mengen des gebrauchten Stoffes, der erhaltenen Kohlensäure und des Wassers angibt:

0,452 trocknes Muskelfleisch gab 0,836 CO^2.
0,407 „ „ „ 0,279 H^2O.
0,242 „ „ „ 0,450 CO^2 und 0,164 H^2O.
0,191 „ „ „ 0,360 „ „ 0,130 „ „

Die Quantität des gefundenen Stickstoffs ist nicht angegeben, der Aschengehalt aber zu 4,23 %. Liebig rechnet diese Analysen auf die folgende Weise, während ich, dieselben Atomgewichte gebrauchend, ganz verschiedene Resultate erhalte:

Liebig:

	I.	II.	At.	berechnet
C = 76,437	54,12	54,18	48	54,62
H = 6,239	7,89	7,93	78	7,24
N = 88,52	15,67	15,71	12	15,81
O = 100,00	22,32	22,18	15	22,33.

Digitized by Google

Adriani*) fand für mit Wasser, Alkohol und Aether ausgezogenes Muskelfleisch einer Kuh:

C = 75,12.

C	52,70	52,81
H	7,23	7,32
N	16,31	
O	23,35	
S	0,41.	

Freier Phosphor wurde in diesem Stoffe nicht gefunden.

Adriani löste diesen Stoff in verdünnter Kalilauge (1 Theil Kali auf 40 Theile Wasser) auf, fällte mit Essigsäure und zog den erhaltenen Niederschlag mit Alkohol aus; er fand:

C = 75,12.

C	53,70
H	6,84
N	15,38
S	nicht bestimmt.

Mulder**) wiederholte die Kohlen- und Wasserstoffbestimmung dieses letzteren Stoffes, den er aus Rind- und Kalbfleisch darstellte:

---

von Baumhauer:

I.	II.	III.
54,39	53,39	53,63
7,88	7,94	7,84.

Ob dies einem Uebersehen oder dem Streben zuzuschreiben ist, hübsche Resultate zu erhalten, womit man wohl Uneingeweihte, nicht aber diejenigen, die organische Analysen gemacht haben, blenden kann, weis ich nicht; in letzterem Falle kann man sich die Mühe und Zeit sparen, organische Analysen zu machen, da sich dies mit der Schreibfeder viel schneller ausführen läßt.

*) Scheik. Onderz. Deel III. p. 478.

**) Ebendas. p. 480.

Digitized by Google

C = 75,12.

	Rindfleisch		Kalbfleisch
C	55,00	54,35	54,77
H	7,00	7,23	7,03,

und hält hiernach diese Substanz für Protein, vielleicht verunreinigt mit ein wenig elastischem Gewebe.

Adriani fand endlich noch für den Niederschlag, erhalten aus der essigsauren Auflösung der mit Wasser ausgezogenen Muskelfasern, mit kohlensaurem Ammoniak:

C = 75,12.

	gefunden
C	53,24
H	7,13
N	15,24
O	24,39
S	nicht bestimmt,

demnach Oxy-protein.

Von der Muskelsubstanz der Fische waren noch keine Analysen bekannt, weßhalb ich es für nöthig hielt, meine hierüber angestellten Untersuchungen zu veröffentlichen. Als dieselben beinahe beendet waren, erschienen Analysen von R. D. Thomson von mit Wasser, Alkohol und Aether ausgezogenem Fleisch von Häring und Schellfisch*):

	Häring	Schellfisch
C	53,77	53,67
H	7,44	7,00
N	16,23	16,89
O, S	22,56	22,44.

*) London, Edinb. and Dublin Phil. Mag. and Journ. of Science, 3 Ser. Vol. 28, No. 188, p. 368—372, übertragen im Pharm. Central-

Digitized by Google

Die Analysen wurden indessen mit Muskelsubstanz angestellt, die allein mit Wasser, Alkohol und Aether ausgezogen worden, demnach mit Muskelfasern, vermengt mit leimgebendem Gewebe, mit den Hüllen der Arterien, Adern, Wasser- und Capillargefäßen und Nerven, und haben daher als solche keinen Werth; denn, Mulder*) bemerkt mit Recht, solche Versuche beweisen zu viel und deßhalb nichts.

Mikroskopische Untersuchung.

Bevor ich zur Mittheilung meiner chemischen Untersuchungen über die Muskelfasern der Fische übergehe, will ich erst die Resultate der mikroskopischen Untersuchung der Muskelfaser von **Perca fluviatilis**, die ich mit meinem Freunde **Dr. J. Moleschott** anstellte, angeben.

Muskelfasern wurden mit concentrirter Essigsäure befeuchtet und unmittelbar darauf die folgenden Messungen gemacht: die Breite eines primitiven Bündels war 0,11—0,13 mm. und die einer Primitivfaser 0,003 mm., während der Abstand zwischen zwei Querstreifen 0,005 mm. betrug. Nachdem die Muskelfasern zuerst mit Wasser ausgewaschen, dann 24 Stunden lang in concentrirter Essigsäure aufbewahrt wurden, betrug der Abstand zwischen zwei Querstreifen im Durchschnitte 0,01 bis 0,015 mm.; durch Zusatz von Gallapfeltinktur wurde der Abstand jedoch ungefähr um zwei Drittheil kleiner.

---

blatt, 1846, p. 503, aus welcher letzterer Zeitschrift ich diese Analysen hier anführe; ich bedauere, daß mir die ursprüngliche Abhandlung nicht zu Gebote steht, weßhalb ich über das Atomgewicht des Kohlenstoffs sowohl, als auch über seine übrigen Versuche, unsicher bin.

*) Physiol. Schrift. p. 662.

Digitized by Google

Nach 4½stündigem Verweilen in Essigsäure verschwinden die meisten Primitivfasern; die wenigen Primitivfasern, die man als solche noch unterscheiden kann, zeigen die einzelnen Kügelchen recht deutlich, während die dazwischen liegenden aufgelöst sind und auch nicht durch Ammoniak wieder zum Vorschein kommen. Die primitiven Bündel sind sehr durchscheinend, die Querstreifen auf denselben jedoch deutlich wahrnehmbar und findet man auch unzweideutig Kerne. Dem bloßen Auge erscheint der in Essigsäure aufbewahrte Fisch als eine gallartige Masse; wird aber die Essigsäure mit kochendem Wasser entfernt, so schrumpft die gallartige Masse zusammen und bildet dann ziemlich harte Klumpen. Untersucht man diese scheinbar coagulirte Masse unter dem Mikroskop, so erscheinen die Primitivfasern zusammengeschrumpft, aber deutlich als fibrae continuae; die zwischenliegenden Kügelchen, die durch die Essigsäure verschwunden waren, sind wieder zum Vorschein gekommen und die Querstreifen auf dem primitiven Bündel sind viel schärfer geworden als vor der Behandlung mit kochendem Wasser.

Nach 24stündiger Mazeration in Essigsäure scheinen die Bündel aus Querscheiben, die über einander gelagert sind, zu bestehen, auf dieselbe Weise, wie man dies in Henle (Allgemeine Anatomie, Tafel IV. Fig. 4) abgebildet sieht.

Die mit Wasser ausgezogenen Muskelfasern wurden fünf Stunden lang in Berührung mit concentrirter Kalilauge gelassen; bei der hierauf erfolgten Untersuchung fanden wir die Primitivfasern in den Querstreifen auf den primitiven Bündel an vielen Stellen von einander getrennt, so daß die Stückchen nun an einer Ecke mit einander verbunden waren. Die Kerne waren oval und schmal, durch zugesetztes Wasser schwollen sie auf und wurden später völlig aufgelöst.

Nachdem die Muskelfasern 29 Stunden lang in concen-

Digitized by Google

trirter Kalilauge gelegen, fanden wir die primitiven Bündel ſcharf iſolirt, an vielen Stellen transverſal zerriſſen. An einigen Stellen waren die Querſtreifen deutlich, die Primitivfaſern dagegen kaum mehr wahrnehmbar. In einem primitiven Bündel fanden wir einen durchſchimmernden Querſtreifen, was der Anfang der Auflöſung iſt, indem dadurch die ſchräge Zertheilung zu Stande kommt.

Nach 29ſtündigem Verweilen der Muskelfaſern in concentrirter Kalilauge fanden wir die Kerne deutlich wahrnehmbar und runder als in den Muskelfaſern, die nur 5 Stunden in Kali gelegen hatten; ſie liefen jedoch nach beiden Seiten zu in einen feinen langen Punkt aus, der parallel mit der Längenrichtung der primitiven Bündel lag. Die Länge der Kerne mit den Punkten betrug 0,025 mm., ohne die Punkte 0,01 bis 0,015, während die Breite derſelben zwiſchen 0,0075 und 0,01 mm. betrug, ſo daß die Kerne nicht viel länger als breit waren.

Chemiſche Unterſuchung.

Die Methode, die ich befolgt, um die Muskelfaſern von Blut zu befreien, iſt beinahe dieſelbe wie die, welche man bei der Reinigung der Muskelfaſern aus Ochſen- und Kalbfleiſch befolgt. Die Fiſche wurden einigemal mit Waſſer abgewaſchen, dann wurde mit einem Scalpel die Haut abgezogen; die Fleiſchmaſſe darauf vorſichtig von dem Gratgerüſte losgeſchnitten, fein gehackt und dann ſo lange mit kaltem deſtillirtem Waſſer ausgeknetet, als daſſelbe noch etwas auflöſte; durch dieſe letztere Behandlung erſcheinen die Muskelfaſern in der Art vertheilt, daß ſie in Waſſer zu einer Gallerte aufſchwollen, welche durch ein Sieb getrieben wurde und dadurch von einer Menge Häuten, die in der Gallerte ſuspendirt waren, gereinigt wur-

Digitized by Google

den. Diese Gallerte wurde nun mit vielem Wasser angerichtet und das Wasser bis 80° und 90° C erwärmt, wodurch die zertheilten Muskelfasern zu Klumpen zusammenschrumpften, die hierauf wiederholt mit kochendem Wasser ausgezogen wurden; der auf diese Weise bereitete Stoff hinterließ nach der Verbrennung noch eine ansehnliche Menge Asche; er wurde jedoch hiervon befreit auf dieselbe Weise, die ich bei meinen Untersuchungen über Vitellin*) angegeben habe: Die Substanz wurde mit concentrirter Essigsäure macerirt, wodurch sie in derselben zu einer klaren Gallerte aufschwoll; sie absorbirte mehr als ihr hundertfaches Volumen concentrirter Essigsäure, bevor die Gallerte aus dem Kolben ausgegossen werden konnte; die Gallerte wurde mit einer großen Menge kalten destillirten Wassers vermengt, auf ein Filtrum gebracht und so lange erst mit kaltem und später mit kochendem Wasser ausgewaschen, bis die Waschflüssigkeit nicht mehr sauer reagirt. Die Gallerte erschien dann wieder in Klumpen zusammengeschrumpft, die ½ bis 1% Asche enthielten und weder in ihrem äußern Ansehen, oder in ihrer Zusammensetzung sich von den vorhererwähnten unterschieden. Die Essigsäure hatte nur die Salze und eine geringe Quantität der Substanz aufgelöst. Ich erwähne dies hier ausdrücklich, weil Laskowski angegeben, daß die stickstoffhaltigen Substanzen sich von einander durch die unorganischen Bestandtheile unterscheiden und daß die Natur dieser Substanzen ganz hiervon abhängig ist, so daß die unorganischen Bestandtheile nicht abgeschieden werden können, ohne zugleich eine chemische Zersetzung der Substanz hervorzurufen.

Die auf diese Weise gereinigten Muskelfasern wurden noch mit Alkohol und Aether ausgezogen und bei 120° C getrocknet. Ich habe zu diesen Untersuchungen verwandt: Tungfisch

*) Scheik. Onderz., Deel III. p. 280.

Digitized by Google

(Solea vulgaris N., Pleuronectes solea L.) und Scholle (Rhombus barbatus N., Pleuronectes rhombus L.)

Die Analysen der Muskelfaser des Tungfisches gaben folgende Resultate:

0,5015 Gr. Substanz gaben 0,005 Gr. oder 0,997% Asche.

0,389 gaben 0,004 oder 1,028% Asche.

Dieser Stoff enthält demnach 1% Asche.

0,515 oder aschfrei 0,510 gaben 0,9855 Gr. + 0,007 Gr. CO^2*) und 0,3215 H^2O.

0,506 Substanz oder 0,501 aschfrei gaben 0,325 H^2O.

0,409 oder 0,405 aschfrei gaben 0,7945 + 0,0015 CO^2 und 0,265 H^2O.

0,5095 oder 0,5045 aschfrei gaben 0,978 + 0,005 CO^2 und 0,324 H^2O.

0,395 oder 0,391 aschfrei gaben 0,7625 + 0,0035 CO^2 und 0,2525 H^2O.

0,360 Substanz oder 0,3565 aschfrei; vor dem Versuche waren in der Glasglocke 30,6 CC Stickstoff bei 22° C und

*) Diese 7 Mgr. sind die Gewichtszunahme der mit Kalistückchen gefüllten Röhre, die an dem Liebig'schen Apparate angefügt ist; ich erwähne dies besonders, um auf die unumgängliche Nothwendigkeit des Gebrauchs einer solchen Röhre aufmerksam zu machen, indem diese Vorsichtsmaaßregel in einigen Laboratorien versäumt wird. Diese Gewichtszunahme ist sehr verschieden, je nachdem die Kalilauge verdünnter oder concentrirter ist, und hauptsächlich je nachdem die Verbrennung und besonders das Durchtreiben des Sauerstoffgases nach der Verbrennung langsamer oder rascher geleitet wird; die Kalilauge, die ich anwende, ist vollständig mit Kali gesättigt; der hiermit gefüllte Kaliapparat kann ohne Bedenken zu drei Verbrennungen von ½ Gr. Substanz gebraucht werden, indem alsdann der Apparat auch 1 — 2 Gr. Kohlensäure absorbiren kann, ehe Barytwasser getrübt wird; die Gewichtszunahme der Kaliröhre rührt daher nicht von Kohlensäure her, sondern von Wasser, welches das trockene Gas, wie schon längst bekannt, aus der Kalilauge aufnimmt.

Digitized by Google

760,1 mm.; nach dem Versuche 78,5 CC bei 23°,5 C und 759,6 mm. Das Volumen des Stickstoffs in dem Apparat, ohne die Glasglocke, was 79,97 CC*).

0,382 oder 0,3785 aschfrei; vor dem Versuche waren in der Glasglocke 23 CC Stickstoff bei 14°,5 C und 751,6 mm., nach dem Versuche 80,4 CC bei 15° C und 753 mm. Das Volum des Stickstoffs in dem Apparat war 78,7 CC.

Es wurde demnach gefunden:

C 53,14		53,66	53,20	53,49
H 6,99	7,20	7,26	7,13	7,16
N 15,49	15,22.			

Diese Analysen sind nach folgenden Atomgewichten berechnet:

$C = 75{,}12$. $H^2 = 12{,}4796$. $N^2 = 175$. $S = 200{,}75$.

$Ph = 392{,}286$.

Die analytischen Resultate von der Scholle waren:

0,373 Substanz gaben 0,0015 oder 0,403 % Asche.

0,5075 oder 0,5055 aschfrei gaben 0,989 + 0,005 CO^2 und 0,324 H^2O.

0,433 Substanz oder 0,431 aschfrei gaben 0,840 + 0,0025 CO^2 und 0,275 H^2O.

0,5385 oder 0,5360 aschfrei gaben 1,028 + 0,0165 CO^2 und 0,3065 H^2O.

0,3775 oder 0,376 aschfrei gaben 0,2415 H^2O.

0,6285 oder 0,626 aschfrei; vor dem Versuche waren in der Glasglocke 30,7 CC bei 19,5° C und 759,7 mm.; nach dem Versuche 112,5 CC Stickstoff bei 20° C und 759,8 mm.; des Volumen Stickstoff in dem Apparate war 106,62 CC.

---

*) Herr v. Baumhauer bedient sich der Mulder'schen Methode zur Bestimmung des Stickstoffs, wobei er einige Correctionen anwendet, deren Anführung hier zu weit führen würde.

Digitized by Google

0,450 oder 0,448 aschfrei; vor dem Versuche waren in der Glasglocke 25 CC Stickstoff bei 15° C und 756,8 mm.; nach dem Versuche 83,6 CC Stickstoff bei 16,5° C und 754,7 mm. Des Volumen Stickstoff in dem Apparate war 70,2 CC.

0,3995 oder 0,3975 aschfrei; vor dem Versuche waren in der Glasglocke 29,5 CC bei 14,7° C und 741 mm.; nach dem Versuche 81,2 CC bei 18° C und 742,4 mm. Das Volumen des Stickstoffs in dem Apparate war 73,29 CC.

0,3195 oder 0,3175 aschfrei; vor dem Versuche waren in der Glasglocke 26,5 CC bei 20° C und 760,5 mm.; nach dem Versuch 69,5 CC bei 20,5° C und 759,2 mm. Das Volum des Stickstoffs in dem Apparat war 107,11 CC.

0,361 oder 0,359 aschfrei; vor dem Versuch waren in der Glasglocke 24,5 CC bei 20,5° C und 756 mm.; nach dem Versuch 73,8 CC bei 23° C und 757,7 mm. Das Volum des Stickstoffs in dem Apparat war 83,87 CC.

100 Theile halten hiernach:

C	53,69	53,38	53,21	
H	7,11	7,08		7,13
N	15,40	15,26	15,38.	

Diese Untersuchung über die Muskelfaser der Fische sowohl, als auch die nachstehende Mittheilung über das auflösliche Eiweiß von Fischen waren bereits beendet und zur Presse gesandt, als Einwürfe gegen die Genauigkeit der bis jetzt ausgeführten Schwefelbestimmungen erhoben wurden. In meinen Untersuchungen hatte ich Schwefel und Phosphor auf die folgende Weise bestimmt: die getrocknete Substanz wurde in einer Platinaschale mit concentrirter Salpetersäure bis zur Auflösung erwärmt, die meistens nach wenigen Minuten erfolgte; hierauf wurde die Auflösung unter Zusatz von Salpeter abgedampft, die trockne Masse zuerst gelinde und dann bis zum Schmelzen des Salpeters gebracht. Bei einiger Vorsicht fin-

Digitized by Google

det die Verbrennung der Substanz ohne die geringste Explosion Statt. Die Salzmasse wurde aufgelöst, mit Salzsäure übersättigt, filtrirt und aus der erwärmten Auflösung mit Chlorbarium die Schwefelsäure gefällt, der erhaltene schwefelsaure Baryt wurde mit sehr verdünnter Salpetersäure ausgewaschen; aus dem Filtrate wurde alsdann mit Schwefelsäure der überschüssige Baryt entfernt und durch ein abgewogenes Stückchen Eisendraht der Phosphor bestimmt.

Ich hielt es für nothwendig, alle Schwefel- und Phosphorbestimmungen auf's Neue — und zwar die Schwefelbestimmung nach der Methode, die Dr. E. Rüling*) angegeben — zu machen, während ich die Oxydation der Substanz für die Phosphorbestimmung auf die oben angegebene Weise bewerkstelligte.

Die Schwefelbestimmungen wurden folgendermaßen ausgeführt: das im Handel vorkommende, fast reine Aetzkali wurde in Alkohol aufgelöst und nachdem die Unreinigkeiten sich vollständig abgesetzt, die helle Flüssigkeit abgegossen; zwei bis zu einem bestimmten Punkt damit gefüllte Pipetten wurden in einer Platinaschale abgedampft und der Rückstand mit zugesetztem schwefelsäurefreiem Salpeter geschmolzen; die Salzmasse wurde in Wasser aufgelöst, mit Salzsäure gesättigt, filtrirt und zu der erwärmten Auflösung Chlorbarium zugesetzt; nach vierundzwanzig Stunden hatte sich auf dem Boden des Glases ein geringer Niederschlag abgesetzt, der auf einem Filter gesammelt und zuerst mit Wasser, dann mit Ammoniak und endlich mit sehr verdünnter Salpetersäure ausgewaschen wurde; beide Pipetten der alkoholischen Auflösung gaben das erstemal 2 Mgr. und das zweitemal 2½ Mgr. schwefelsauren Baryts. Da ich bei den Schwefelbestimmungen stets dieselbe Pipette gebrauchte, wurde jederzeit von der gefundenen Menge

*) Annalen d. Chemie u. Pharm. LVIII. p. 318.

Digitized by Google

schwefelsauren Baryts 1 Mgr. abgezogen. Ein derartiger Gegenversuch ist besonders anzurathen, indem sonst leicht die Unreinheit der angewandten Substanzen Fehler herbeiführen kann.

Zu den Schwefelbestimmungen wurde die getrocknete Substanz mit der alkoholischen Kaliauflösung in einer Platinaschale erwärmt und abgedampft, darauf stärker erhitzt und nach dem Entweichen des Wasserstoffes die kohlige Masse mit Salpeter oxydirt; die Salzmasse wurde dann weiter auf die soeben erwähnte Weise behandelt. Ich wasche den schwefelsauren Baryt zuerst mit Ammoniak, um das Filter leichter von dem salpetersauren Baryt zu befreien.

Da die bereiteten Stoffe bei meinen früheren Analysen verbraucht waren, so stellte ich sie auf's Neue nur aus dem Schellfisch (**Merlangus vulgaris, Gadus Merlangus L.**) dar.

Bei den Schwefelbestimmungen der, mit kaltem und kochendem Wasser, aber nicht mit Essigsäure ausgezogenen Muskelfasern, wurden folgende Resultate erhalten:

0,886 Substanz gaben 0,013 Asche oder 1,47% 1,070 oder 1,054 aschfrei gaben 0,0925 Ba O, SO^3 oder 0,01276 S oder 1,210%.

1,228 oder 1,210 aschfrei gaben 0,121 Ba O, SO^3 oder 0,01669 S oder 1,379%.

1,510 oder 1,488 aschfrei gaben 0,127 Ba O, SO^3 oder 0,01752 S oder 1,180%.

1,476 oder 1,4545 aschfrei gaben 0,127 Ba O, SO^3 oder 0,01752 S oder 1,204%.

1,280 oder 1,261 aschfrei gaben 0,117 Ba O, SO^3 oder 0,01614 S oder 1,280%.

Im Durchschnitte wurde hiernach erhalten: 1,25%.

In demselben Stoffe wurde auf die von mir zuerst angewandte Methode gefunden 0,965 und 0,903% S, im Durchschnitte also 0,934%.

Digitized by Google

Die mit Essigsäure ausgezogenen Muskelfasern des Schellfisches gaben folgende Resultate:

0,552 gaben 0,0032 Asche oder 0,58%.

1,147 oder 1,1405 gaben 0,0935 Ba O, SO^3 oder 0,0129 S oder 1,131%.

1,2645 oder 1,257 aschfrei gaben 0,120 Ba O, SO^3 oder 0,01655 S oder 1,308%.

1,411 oder 1,403 aschfrei gaben 0,1215 Ba O, SO^3 oder 0,01676 S oder 1,194%.

1,409 oder 1,401 aschfrei gaben 0,1195 Ba O, SO^3 oder 0,01649 S oder 1,179%.

1,225 oder 1,218 aschfrei gaben 0,104 Ba O, SO^3 oder 0,01435 S oder 1,178%.

Im Durchschnitt also 1,198%.

Auf die früher befolgte Weise erhielt ich aus demselben Stoffe aus Tungfisch dargestellt im Durchschnitte 0,84% S. Die auf die zuerst beschriebene Weise ausgeführten Phosphorbestimmungen der mit Essigsäure ausgezogenen Muskelfasern des Tungfisches als der Scholle gab folgende Resultate:

0,889 aschfreie Substanz aus Tungfisch lieferte 0,011 Phosphorsäure; 0,739 aschfreie Substanz aus Tungfisch lieferte 0,014 Phosphorsäure, oder 0,54 und 0,83% Phosphor.

0,477 aschfreie Substanz aus Scholle dargestellt, gab 0,005 Phosphorsäure oder 0,46% Phosphor.

Da jedoch voluminöse, gallartige Niederschläge Salze hartnäckig zurückhalten, so suchte ich den Phosporgehalt auf eine andere Weise zu bestimmen.

Die Substanzen wurden auf die erwähnte Weise mit Salpetersäure und Salpeter oxydirt, die Salzmasse in Wasser aufgelöst, filtrirt und mit Salzsäure neutralisirt. Nachdem Fresenius gezeigt hatte, daß phosphorsaure Ammoniak-Magnesia in verdünntem Ammoniak unauflöslich ist, konnte natür-

Digitized by Google

lich die Magnesia als Fällungsmittel angewendet werden; die erwärmte saure Auflösung wurde demnach mit einem filtrirten Gemische von schwefelsaurer Magnesia, Salmiak und überschüssigem Ammoniak gefällt und 24 Stunden lang auf einem Sandbade stehen gelassen; nach dieser Zeit entstand kein merkbarer Niederschlag; nachdem jedoch die Flüssigkeit aus dem Glase gegossen worden, zeigten sich auf der Oberfläche des Glases einige kleine Krystalle von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia; dieselben wurden auf einem Filter gesammelt und mit verdünntem Ammoniak ausgewaschen. 1,344 oder 1,321 aschfreier Substanz der nicht mit Essigsäure ausgezogenen Muskelfaser gaben 0,0025 phosphorsaure Magnesia, während 1,218 oder aschfrei 1,211 der mit Essigsäure ausgezogen Muskelfaser 0,002 gaben.

Die Unauflöslichkeit des phosphorsauren Eisenoxyds in Essigsäure, die von Raulin angegeben wurde*), liefert auch ein Mittel, den Phosphorgehalt in organischen Körpern zu bestimmen. Die Oxydation der Substanz erfolgte wie vorher, die filtrirte alkalische Auflösung wurde mit Salzsäure gesättigt und dann salpetersaures Eisenoxyd und Ammoniak zugesetzt. Der erhaltene Niederschlag wurde auf ein Filter gegossen und mit kochendem Wasser ausgewaschen; hierauf wurde der Niederschlag mit concentrirter Essigsäure und dann so lange mit kochender verdünnter Essigsäure ausgewaschen, als die Waschflüssigkeit noch auf Eisen reagirte: 1,342 oder 1,334 aschfreie Substanz der mit Essigsäure ausgezogenen Muskelfaser gaben: 0,001 phosphorsaures Eisenoxyd.

Die Krystalle der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia, die an den Wänden des Glases bemerkbar waren, beweisen die Gegenwart von Phosphor oder Phosphorsäure; indessen

*) Institut 1847. No. 694.

Digitized by Google

glaube ich diese äußerst geringe Quantität dem in der Asche vorhandenen phosphorsauren Kalk zuschreiben zu müssen*).

In einer durch Wärme unterstützten Auflösung der gereinigten Muskelfasern in Essigsäure gab:

Alkohol keinen Niederschlag.

Concentrirte Salpetersäure einen bedeutenden Niederschlag, sehr schwer löslich in einem Ueberschuß der Salpetersäure. Der Niederschlag wurde inzwischen beim Erwärmen gelb und löste sich endlich auf; Zusatz von Ammoniak färbte die Flüssigkeit viel intensiver gelb.

Verdünnte Salpetersäure einen weißen Niederschlag, der unauflöslich in einem Ueberschusse, löslich aber beim Kochen der Flüssigkeit.

Salzsäure einen weißen Niederschlag, durch Kochen schwer auflöslich.

Schwefelsäure einen weißen, durch Kochen schwer löslichen Niederschlag.

Phosphorsäure einen weißen, käseartigen Niederschlag.

Phosphorsaure Alkalien, Borsäure, borsaure Alkalien, Gallussäure, Queckſilberchlorid, schwefelsaure Thonerde, essigsaures Kupferoxyd, neutrales, basisch essigsaures Bleioxyd keine Trübung.

Gerbsäure eine geringe Trübung.

Salpetersaures Eisenoxyd einen unbedeutenden Niederschlag.

Zinnchlorür einen starken, weißen Niederschlag.

Salpetersaures Queckſilberoxydul eine geringe Trübung.

Kaliumeisencyanür und Kaliumeisencyanid einen weißen Niederschlag.

---

*) Daß in dieser Substanz Phosphor enthalten sein kann und daß phosphorsaures Eisenoxyd in Essigsäure auflöslich ist, wird weiter unten bewiesen werden. Mulder.

Digitized by Google

Essigsaures Bleioxyd und Ammoniak eine geringe Trübung.

Aetzkali einen Niederschlag, auflöslich im Ueberschuß, sowie beim Erwärmen.

Ammoniak einen Niederschlag, unauflöslich im Ueberschuß.

Doppelt chromsaures Kali eine geringe Trübung.

Platinchlorid einen Niederschlag.

Beim Durchleiten von Chlor entsteht ein Präcipitat, das von Ammoniak aufgelöst wird.

Die Substanz, mit welcher die obigen Analysen gemacht sind, wurde bei 60—70° C in verdünnter Kalilauge (1 Theil gesättigte Kalilauge auf 30 Theile Wasser) aufgelöst, die Auflösung wurde nach mehrtägigem Verweilen in einer offenen Abdampfschale filterirt und durch überschüssige Essigsäure gefällt, der Niederschlag alsdann mit kochendem Wasser, Alkohol und Aether ausgezogen und bei 120° C getrocknet.

Die Analysen dieses aus Tungfisch dargestellten Stoffes gaben folgende Resultate:

0,248 gaben 0,001 oder 0,403 % Asche.

0,476 oder 0,474 aschfrei gaben 0,942 + 0,007 CO^2 und 0,295 H^2O.

0,309 oder 0,3075 aschfrei gaben 0,616 + 0,003 CO^2 und 0,195 H^2O.

0,211 oder 0,210 gaben 0,416 + 0,006 CO^2 und 0,134 H^2O.

Oder in 100 Theilen:

C	54,67	54,96	54,88
H	6,91	7,04	7,11.

Die Analysen dieser aus Schollenfisch dargestellten Stoffe gaben:

0,347 gaben 0,0015 oder 0,432 % Asche.

0,417 gaben 0,002 oder 0,479 % Asche.

Digitized by Google

0,752 oder 0,749 aschfrei gaben 1,4785 + 0,0155 CO^2 und 0,4725 H^2O.

0,358 oder 0,3565 aschfrei gaben 0,709 + 0,0075 CO^2 und 0,230 H^2O.

0,4635 oder 0,4615 aschfrei gaben 0,920 + 0,004 CO^2 und 0,298 H^2O.

0,452 oder 0,450 aschfrei gaben 0,884 + 0,010 CO^2 und 0,282 H^2O.

0,496 oder 0,494 aschfrei gaben 0,976 + 0,014 CO^2 und 0,3175 H^2O.

0,450 oder 0,448 aschfrei gaben 0,855 + 0,010 CO^2 und 0,282 H^2O.

0,695 oder 0,692 aschfrei gaben 1,382 + 0,006 CO^2 und 0,445 H^2O.

0,345 oder 0,343 aschfrei; vor dem Versuche waren in der Glasglocke 23 CC bei 20° C und 761,5 mm.; nach dem Versuche 65,9 CC bei 21,2° C und 76,23 mm. Das Volumen des Stickstoffs in dem Apparate war 84,42 CC.

0,5585 oder 0,556 aschfrei; vor dem Versuche waren in der Glasglocke 22,9 CC bei 11,7° C und 758,7 mm.; nach dem Versuche 90,8 CC bei 13° C und 759 mm. Das Volum des Stickstoffs in dem Apparat war 70,82 CC.

0,434 oder 0,432 aschfrei; vor dem Versuche waren in der Glasglocke 27,5 CC bei 15,5° C und 747,3 mm.; nach dem Versuche 81 CC bei 16° C und 749,3 mm. Das Volum des Stickstoffs in dem Apparate war 70,01 CC.

100 Theile enthalten demnach:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C	54,78	54,88	54,67	54,24	54,72	54,55	54,77
H	7,05	7,17	7,16	6,95	7,13	6,98	7,13
N	14,79	14,68	14,65.				

In dieser Substanz wurde weder durch Kochen mit Kali

Digitized by Google

und essigsaurem Bleioxyd, noch auf Silberblech, die Gegenwart des Schwefels angedeutet. Da jedoch Mulder gezeigt hat, daß der Schwefel in diesen Stoffen als $S^2 O^2$ vorkommt und deßhalb durch diese Reagentien nicht nachgewiesen werden kann, so bereitete ich auf's Neue diesen Stoff aus dem Schellfisch. Die mit Wasser ausgezogenen Muskelfasern wurden mit einer verdünnten Kalilauge (1 Theil Aetzkali auf 100 Theile Wasser) bis zu 80° C erwärmt; vermittelst eines Abspirators wurde alsdann während 30 Stunden ein starker Luftstrom durch die Flüssigkeit geleitet; nach dieser Zeit konnte weder durch essigsaures Bleioxyd, noch auf Silberblech, die Gegenwart von Schwefel nachgewiesen werden. Die Flüssigkeit wurde alsdann mit überschüssiger Essigsäure gefällt und der Niederschlag mit Wasser, Alkohol und Aether behandelt.

0,429 gaben 0,0005 oder 0,12 % Aschentheile.

Bei der Verbrennung mit Aetzkali und Salpeter wurden erhalten:

0,9335 oder 0,9325 aschfrei gaben:
0,0675 Ba O, SO^3 oder 0,00931 S oder 0,998 %.
0,992 oder 0,991 aschfrei gaben:
0,0765 Ba O, SO^3 oder 0,01055 S oder 1,064 %.
0,947 oder 0,946 aschfrei gaben:
0,077 Ba O, SO^3 oder 0,01062 S oder 1,122 %.

Im Mittel: 1,061 %.

Bei der Behandlung mit Salpetersäure und Salpeter gaben:

1,126 oder 1,125 aschfrei 0,072 Ba O, SO^3 oder 0,883 % S.
0,963 „ 0,962 „ 0,001 phosphorsaure Magnesia.
0,973 „ 0,972 „ 0,000 phosphorsaures Eisenoxyd.

In der Flüssigkeit, woraus durch Essigsäure der entstandene Niederschlag entfernt worden, bewirkten:

Digitized by Google

Salpetersäure, Schwefelsäure und salpetersaures Silber eine geringe Trübung.

Dagegen wurde sie nicht getrübt durch Salzsäure, Phosphorsäure, phosphorsaures Natron, Borsäure, doppelt chromsaures Kali, Gallussäure, essigsaures Bleioxyd, Kaliumeisencyanür und Kaliumeisencyanid.

Gerbsäure, Zinnchlorür, essigsaures Bleioxyd und Ammoniak, Quecksilberchlorid, salpetersaures Quecksilberoxydul und Chlorgas bewirkten starke Niederschläge.

Der Niederschlag selbst, womit diese Analysen gemacht sind, wurde in Essigsäure aufgelöst und diese Auflösung mit folgenden Reagentien geprüft:

Alkohol gab keinen Niederschlag.

Concentrirte Salpetersäure — einen im Ueberschuß des Reagents schwer löslichen, beim Erwärmen jedoch mit gelber Farbe löslichen Niederschlag.

Verdünnte Salpetersäure — einen weißen Niederschlag, der unauflöslich in einem Ueberschuß und beinahe unauflöslich beim Kochen war, sich aber beim Erwärmen gelb färbte.

Salzsäure — ein im Ueberschuß und beim Kochen unauflösliches Präcipitat.

Schwefelsäure — einen beim Kochen schwer löslichen Niederschlag.

Phosphorsäure — einen weißen, käseartigen Niederschlag; phosphorsaure Alkalien aber zeigten keine Reaktion.

Borsäure und borsaure Alkalien, Gallussäure, Gerbsäure, Quecksilberchlorid, essigsaures Kupfer, essigsaures Blei, basisch essigsaures Blei, salpetersaures Silber und salpetersaures Quecksilberoxydul — keine Fällung.

Salpetersaures Eisenoxyd — einen starken, gallertigen Niederschlag.

Schwefelsaure Alaunerde — eine weiße Trübung.

Digitized by Google

Kaliumeisencyanür und Kaliumeisencyanid — einen Niederschlag.

Essigsaures Blei und Ammoniak — eine Trübung.

Aetzkali — einen im Ueberschuß und in der Wärme löslichen Niederschlag.

Ammoniak — einen im Ueberschuß unlöslichen Niederschlag.

Doppelt chromsaures Kali — einen Niederschlag.

Platinchlorid — einen Niederschlag.

Chlorgas — einen Niederschlag, der in Ammoniak löslich; die Flüssigkeit färbte sich gelb.

Die gereinigten Muskelfasern wurden auch in concentrirter Essigsäure aufgelöst, worin sie bedeutend aufschwollen und eine beinahe vollständig durchscheinende Gallerte bildeten. Nachdem diese Gallerte mit einem Ueberschuß von Essigsäure einige Tage lang auf dem Sandbade gelassen wurde, war ein Theil der Muskelfasern aufgelöst; die Flüssigkeit wurde nach Zusatz von Wasser durch Filteration von dem Unaufgelösten getrennt; zu dem Filterat wurde nun so viel Ammoniak zugesetzt, daß die Flüssigkeit sauer blieb, wodurch ein Niederschlag erhalten wurde, der mit kochendem Wasser, Alkohol und Aether behandelt und alsdann bei 120° getrocknet wurde.

Dieser aus Tungfisch erhaltene Stoff gab folgende Resultate:

0,417 gaben 0,002 oder 0,479 % Asche.

0,3135 oder 0,312 aschfrei gaben 0,618 + 0,009 CO^2 und 0,199 H^2O.

0,468 oder 0,466 aschfrei gaben 0,9185 + 0,015 CO^2 und 0,286 H^2O.

0,407 oder 0,405 aschfrei; vor dem Versuche waren in der Glasglocke 22,5 CC bei 24° C und 756,5 mm.; nach dem

Digitized by Google

Versuche 75,4 CC bei 23° C und 759,1 mm. Das Volumen des Stickstoffs in dem Apparate war 79,9 CC.

0,428 oder 0,426 aschfrei; vor dem Versuche waren in der Glasglocke 25,1 CC bei 15° C und 743 mm.; nach dem Versuche 81,8 CC. Das Volumen des Stickstoffs in dem Apparate war 59,52 CC.

Wir finden daher in 100 Theilen:

	I.	II.
C	54,87	54,82
H	7,08	6,87
N	15,50	15,50.

Der Theil, der bei der vorhergehenden Behandlung in Essigsäure unaufgelöst blieb, wurde durch Kochen in concentrirter Essigsäure aufgelöst; die Auflösung wurde sodann filtrirt und mit soviel Ammoniak gefällt, daß die Flüssigkeit noch sauer blieb. Der Niederschlag wurde mit kochendem Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen und bei 120° C getrocknet.

Folgendes sind die Analysen dieses aus Tungfisch dargestellten Stoffes:

0,607 gaben 0,003 oder 0,494 % Asche.

0,485 oder 0,4825 aschfrei gaben 0,960 + 0,0045 CO^2 und 0,311 H^2O.

0,842 oder 0,838 aschfrei gaben 1,669 + 0,004 CO^2 und 0,538 H^2O.

0,355 oder 0,3535 aschfrei gaben 0,707 + 0,004 CO^2 und 0,223 H^2O.

0,3845 oder 0,383 aschfrei gaben 0,247 H^2O.

0,354 oder 0,353 aschfrei; vor dem Versuche waren in der Glasglocke 26,7 CC bei 21° C und 763 mm.; nach dem Versuche 73,2 CC bei 20° C und 763,5 mm. Das Volumen des Stickstoffs in dem Apparate war 73,34 CC.

Digitized by Google

100 Theile enthalten demnach:

C	54,58	54,45	54,92	
H	7,15	7,11	7,00	7,14
N	15,80.			

Die Muskelfaſern der Scholle wurden ebenfalls in concentrirter Eſſigſäure durch Kochen aufgelöſt; die Auflöſung wurde filterirt und zu dem klaren Filterat ſo viel Ammoniak zugeſetzt, daß die Flüſſigkeit noch ſauer blieb, wodurch ein Niederſchlag erhalten wurde, der mit kochendem Waſſer, Alkohol und Aether ausgezogen und bei 120° C getrocknet folgende analytiſchen Reſultate lieferte:

0,418 gaben 0,002 oder 0,478 % Aſche.

0,494 oder 0,4925 aſchfrei gaben 0,9815 + 0,005 CO^2 und 0,323 H^2O.

0,4205 oder 0,4185 aſchfrei gaben 0,835 + 0,008 CO^2 und 0,277 H^2O.

0,232 oder 0,231 aſchfrei gaben 0,459 + 0,005 CO^2 und 0,154 H^2O.

0,498 oder 0,4955 aſchfrei gaben 0,975 + 0,018 CO^2 und 0,325 H^2O.

0,392 oder 0,390 aſchfrei; vor dem Verſuche waren in der Glasglocke 21,1 CC bei 23° C und 759,4 mm.; nach dem Verſuch 72,4 CC bei 23,7° C und 760,6 mm. Das Volumen des Stickſtoffs in dem Apparate war 84,55 CC.

0,4265 oder 0,4245 aſchfrei; vor dem Verſuche waren in der Glasglocke 26,1 CC bei 15,5° C und 751,2 mm.; nach dem Verſuche 80,9 CC bei 16° C und 752 mm. Das Volumen des Stickſtoffs in dem Apparate war 76,16 CC.

0,419 oder 0,417 aſchfrei; vor dem Verſuche waren in der Glasglocke 32,3 CC bei 14° C und 747,7 mm.; nach dem Verſuche 88,8 CC bei 15° C und 741,6 mm. Das Volumen des Stickſtoffs in dem Apparate war 77,94 CC.

Digitized by Google

Wir haben demnach in 100 Theilen:

C	54,70	55,00	54,85	54,72
H	7,27	7,34	7,39	7,27
N	15,10	15,25	15,42.	

Die Schwefelbestimmungen in diesem aus der Scholle bereiteten Stoffe hatten mit Anwendung von Salpetersäure und Salpeter 0,67 und 0,53% S gegeben, und die Phosphorbestimmung, mit Gebrauch von Eisen, 0,36% Ph.

Diese Schwefelbestimmungen wurden wiederholt, und zwar mit einem auf dieselbe Weise dargestellten Stoffe aus Schellfisch; 0,553 gaben 0,0015 oder 0,27% Asche. Mit Anwendung von Aetzkali und Salpeter erhielt man folgende Resultate:

1,385 oder 1,381 aschfrei gaben:
0,1585 Ba O, SO^3 oder 0,02186 S oder 1,580%.
0,956 oder 0,9535 aschfrei gaben:
0,093 Ba O, SO^3 oder 0,01283 S oder 1,345%.
1,356 oder 1,352 aschfrei gaben:
0,146 Ba O, SO^3 oder 0,02000 S oder 1,479%.
Im Mittel: 1,468%.

1,064 oder 1,061 mit Salpeter und Salpetersäure oxydirt gaben 0,002 phosphorsaure Magnesia.

0,914 oder 0,9115 gaben 0,002 phosphorsaure Magnesia.

Die essigsaure Auflösung, aus welcher durch Ammoniak diese Substanz niedergeschlagen worden, verhielt sich, nachdem dieser Niederschlag abfilterirt worden, folgendermaßen zu Reagentien:

Gerbsäure, salpetersaures Silber und salpetersaures Quecksilberoxydul bewirkten einen starken Niederschlag.

Zinnchlorür, essigsaures Bleioxyd mit Ammoniak gaben eine geringe Trübung.

Digitized by Google

Keine Einwirkung zeigten: Salpeter-, Salz-, Schwefel-, Phosphor-, Bor- und Gallussäure, Queckſilberchlorid, ſalpeterſaures Eiſenoxyd, ſchwefelſaure Thonerde, eſſigſaures Kupfer, Kaliumeiſencyanür und Kaliumeiſencyanid, eſſigſaures Blei, Aetzkali, Ammoniak, doppelt chromſaures Kali, Platinchlorid und Chlorgas.

In der eſſigſauren Auflöſung des Niederſchlags, deſſen Analyſen ſoeben angeführt wurden, gaben:

Alkohol — anfangs nichts; nach einiger Zeit jedoch wurde die Löſung trübe.

Concentrirte Salpeterſäure einen weißen Niederſchlag, der ſchwer löslich im Ueberſchuß, beim Kochen aber mit gelber Farbe gelöſt wurde.

Verdünnte Salpeterſäure einen weißen, im Ueberſchuß und beim Kochen unlöslichen Niederſchlag, der ſich beim Kochen gelb färbte.

Schwefelſäure einen weißen, beim Kochen mit rothbrauner Farbe auflöslichen Niederſchlag.

Salzſäure einen weißen, im Ueberſchuß und beim Kochen unauflöslichen Niederſchlag.

Phosphorſäure und phosphorſaure Alkalien einen weißen Niederſchlag.

Borſäure und borſaure Alkalien nichts.

Gallusſäure, Gerbſäure, Queckſilberchlorid, eſſigſaures Kupfer, eſſigſaures und baſiſch eſſigſaures Bleioxyd nichts.

Salpeterſaures Eiſenoxyd einen voluminöſen, gallertigen Niederſchlag.

Schwefelſaure Thonerde eine weiße Trübung.

Zinnchlorür einen weißen Niederſchlag.

Eſſigſaures Bleioxyd und Ammoniak einen unbedeutenden Niederſchlag.

Digitized by Google

Salpetersaures Silber und salpetersaures Queckſilberoxydul eine geringe Trübung.

Kaliumeiſencyanür und Kaliumeiſencyanid einen weißen Niederſchlag.

Aetzkali einen im Ueberſchuß und in der Wärme löslichen Niederſchlag.

Ammoniak einen im Ueberſchuß unlöslichen Niederſchlag.

Doppelt chromſaures Kali und Platinchlorid — Niederſchläge.

Beim Durchleiten von Chlorgas entſtand ein Niederſchlag, der mit gelber Farbe und Ammoniak löslich war.

Digitized by Google

Ueber das auflösliche Eiweiß der Fiſche

von

Dr. E. H. von Baumhauer,
Profeſſor an dem königl. Athenäum zu Maeſtricht.

Die Zuſammenſetzung des auflöslichen Eiweißes der Fiſche war noch nicht analytiſch feſtgeſtellt. Dieſe Lücke auszufüllen und zugleich meine Unterſuchung über die Muskelfaſern der Fiſche zu vervollſtändigen, unternahm ich die folgenden Analyſen. Als dieſe Unterſuchung bereits druckfertig war, beſchloß ich, die von mir angewandten Subſtanzen auf's Neue auf ihren Schwefel- und Phosphorgehalt zu unterſuchen, da es ſich aus meinen ſpäteren Verſuchen mit den aus dem Muskelfleiſch der Fiſche bereiteten Subſtanzen herausgeſtellt hat, daß alle meine früheren Schwefelbeſtimmungen unrichtig waren und daß ebenfalls der vermeintliche Phosphorgehalt in dieſen Subſtanzen wahrſcheinlich Verſuchsfehlern zugeſchrieben werden müſſe. Als dieſe neuen Schwefel- und Phosphorbeſtimmungen beendigt waren, erſchienen die Unterſuchungen über Fiſchalbumin von H. Weidenbuſch*). Seine Darſtellungsweiſe des Fiſchalbumins iſt beinahe die nämliche wie die meinige, ausgenommen daß er die milchigte Flüſſigkeit vor dem Coaguliren nicht filtrirte.

*) Annalen d. Chem. u. Pharm., Bd. LXI. p. 370.

Digitized by Google

Obgleich nun Weidenbusch's Analysen bereits veröffentlicht sind, so scheint es doch nicht überflüssig, die von mir angestellten Versuche mitzutheilen, und zwar erstens: weil Weidenbusch das Coagulum nur als solches untersucht hat, und zweitens, weil seine Untersuchungen mit Süßwasserfischen und die meinigen mit Seefischen ausgeführt sind. Die von Weidenbusch ausgeführten Kohlen- und Wasserstoffbestimmungen des Fischalbumins aus dem Hecht (**Esox lucius L.**) wurden mit chromsaurem Bleioxyd gemacht; die Stickstoffbestimmungen nach Varrentrapp's und Will's Methode und die Schwefelbestimmungen durch Zersetzung der Substanz mit salpetersaurem Baryt und concentrirter Salpetersäure, Abdampfen der Salzmasse und Glühen des Rückstandes. Phosphorbestimmungen hat Weidenbusch aus Mangel an Substanz nicht gemacht, dessen ungeachtet führt er an, daß die stickstoffhaltigen Massen keinen Phosphor als solchen enthalten, was ich für die Muskelfasern der Fische durch Versuche bewiesen habe, und auch für Fischalbumin mit Versuchen belegen werde.

Weidenbusch fand in 100 Theilen Fischalbumin:

C 75	52,64	52,50
H 12,5	7,31	7,26
N	16,48	16,65
S	1,61	1,57
O	21,76	21,82
Asche	0,20	0,20
	100,00	100,00

oder nach Abzug der 0,20% Asche, zur bessern Vergleichung mit meinen Versuchen:

C 75,12	52,83	52,89
H 12,48	7,33	7,27
N	16,51	16,68
S	1,61	1,57
O	21,72	21,59
	100,00	100,00.

Digitized by Google

Zu meiner Untersuchung gebrauchte ich die Scholle (Rhombus barbatus N., Pleuronectes rhombus L.) und den Schellfisch (Merlangus vulgaris, Gadus Merlangus L.). Das Muskelfleisch wurde so rein als möglich abgeschnitten, fein gehackt und mit kaltem Wasser ausgezogen; dieser Kaltwasserauszug wurde filtrirt und dann coagulirt, was schon bei ungefähr 50° C geschah. Dieses Coagulum wurde hierauf mit kochendem Wasser, Alkohol und Aether ausgezogen und bei 120° C getrocknet.

Nach der Verbrennung hinterließen:

0,457 aus Scholle 0,0045 oder 1,00 % Asche.
0,304 aus Schellfisch 0,0015 oder 0,50 % Asche.

Die Schwefelbestimmungen dieser Substanz aus Schellfisch, mit Aetzkali und Salpeter ausgeführt, gaben folgende Resultate:

0,9115 oder 0,907 aschfrei gaben:
0,091 Ba O, SO^3 oder 0,01255 S oder 1,385 %.
0,8505 oder 0,8465 aschfrei gaben:
0,0815 Ba O, SO^3 oder 0,01111 S oder 1,312 %.
0,745 oder 0,7415 aschfrei gaben:
0,067 Ba O, SO^3 oder 0,00924 S oder 1,246 %.

Im Mittel: 1,314 %.

Die Phosphorbestimmungen in derselben Substanz beweisen die Abwesenheit des Phosphors, denn:

0,884 oder 0,8795 aschfrei gaben:
0,002 phosphorsaure Magnesia.
0,925 oder 0,9205 aschfrei gaben:
0,001 phosphorsaures Eisenoxyd.

Bei der Behandlung von 0,798 oder 0,790 aschfreier Substanz aus Scholle mit Salpetersäure und Salpeter hatte

Digitized by Google

ich 0,059 Ba O, SO^3 oder 1,03 % S erhalten, während mir die Phosphorbestimmung mit derselben Quantität Substanz durch eine abgewogene Menge Eisendrath 0,013 Phosphorsäure oder 0,72 Ph geliefert hatte.

Das Coagulum wurde in kochender Essigsäure aufgelöst, die filtrirte Auflösung mit so viel Ammoniak gefällt, daß die Flüssigkeit noch sauer blieb; das erhaltene Präcipitat wurde hierauf mit kochendem Wasser, Alkohol und Aether ausgezogen und bei 120° getrocknet. Die Kohlen-, Wasser- und Stickstoffbestimmungen dieser aus Scholle dargestellten Substanz gaben folgende Resultate:

0,5415 hinterließen 0,002 oder 0,37% Asche.

0,496 oder 0,494 aschfrei gaben 1,981 + 0,004 CO^2 und 0,313 H^2 O.

0,518 oder 0,516 aschfrei gaben 1,025 + 0,002 CO^2 und 0,3285 H^2 O.

0,451 oder 0,449 aschfrei; vor dem Versuche waren in der Glasglocke 16,8 CC bei 9°,7 C und 755 mm.; nach dem Versuche 76,2 CC bei 10,5° C und 753,5mm. Das Volumen des Stickstoffs in dem Apparate war 66,08 CC.

0,481 oder 0,479 aschfrei; vor dem Versuche waren in der Glasglocke 36,4 CC bei 9,7° C und 745,8 mm.; nach dem Versuche 97,8 CC bei 9° C und 755,3 mm. Das Volumen des Stickstoffs in dem Apparate war 66,01 CC.

0,483 oder 0,481 aschfrei; vor dem Versuche waren in der Glasglocke 23,7 CC bei 9° C und 754,5 mm.; nach dem Versuche 84,3 CC bei 10,5° C und 752,2 mm. Das Volumen des Stickstoffs in dem Apparate war 78,16 CC.

0,468 oder 0,466 aschfrei; vor dem Versuch waren in der Glasglocke 7,5 CC bei 11° C und 752 mm.; nach dem Versuche 69,9 CC bei 12°,7 C und 747 mm. Das Volumen des Stickstoffs in dem Apparate war 88,43 CC.

Digitized by Google

Die erneuerten Schwefel- und Phosphorbeſtimmungen dieſer aus Schellfiſch dargeſtellten Subſtanz gaben folgende Reſultate:

0,432 gaben 0,001 oder 0,23 % Aſche.

1,849 oder 0,847 aſchfrei gaben:

0,102 Ba O, SO^3 oder 0,01407 S oder 1,661 %.

0,976 oder 0,974 aſchfrei gaben:

0,1085 Ba O, SO^3 oder 0,01497 S oder 1,537 %.

1,1405 oder 1,138 aſchfrei gaben:

0,1225 Ba O, SO^3 oder 0,0169 S oder 1,484 %.

Im Mittel: 1,561 %.

0,986 oder 0,984 aſchfrei gaben 0,002 phosphorſaure Magneſia.

Die früheren Schwefelbeſtimmungen in dieſer aus Scholle bereiteten Subſtanz hatten geliefert: 1,03; 0,97 und 0,92 % S, und die Phosphorbeſtimmungen durch Eiſen 0,68 u. 0,71 % Ph.

Die procentiſche Zuſammenſetzung dieſer Subſtanz iſt hiernach:

C	54,44	54,34		
H	7,03	7,07		
N	15,93	16,01	15,51	15,67
S	1,66	1,54	1,48.	

Das urſprüngliche Coagulum wurde ferner in verdünnter Kalilauge aufgelöſt (1 Theil Aetzkali auf 100 Theile Waſſer), nachdem die Löſung einige Zeit in einer Temperatur von 90° C geſtanden, wurde 48 Stunden lang ein ſtarker Luftſtrom durch dieſelben geleitet. Durch überſchüſſige Eſſigſäure wurde hierauf aus der klarfiltrirten Auflöſung der folgende Körper gefällt, der mit kochendem Waſſer, Alkohol und Aether ausgezogen und bei 120° C getrocknet wurde. In dieſem Körper konnte nicht die geringſte Spur Schwefel, weder durch Er-

Digitized by Google

hitzen mit Aetzkali auf Silberblech, noch durch Kochen mit Aetzkali und essigsaurem Bleioxyd nachgewiesen werden.

Die Kohlen-, Wasser- und Stickstoffbestimmungen in dieser aus Scholle bereiteten Substanz gaben Folgendes:

0,398 hinterließen 0,002 oder 0,5% Asche.

0,587 oder 0,584 aschfrei gaben 1,164 + 0,003 CO^2 und 0,366 H^2O.

0,371 oder 0,369 aschfrei gaben 0,738 + 0,003 CO^2 und 0,233 H^2O.

0,6925 oder 0,689 aschfrei gaben 1,373 + 0,006 CO^2 nud 0,432 H^2O.

0,448 oder 0,446 aschfrei; vor dem Versuche waren in der Glasglocke 27,5 CC bei 8° C und 757 mm.; nach dem Versuche 81 CC bei 8°,5 C und 757,8 mm. Das Volumen des Stickstoffs in dem Apparate war 74,32 CC.

0,451 oder 0,449 aschfrei; vor dem Versuche waren in der Glasglocke 27,3 CC bei 9° C und 750,3 mm.; nach dem Versuche 82,5 CC bei 11° C und 750,2 mm. Das Volumen des Stickstoffs in dem Apparate war 67,22 CC.

1,138 oder 1,132 aschfrei mit Kali und Salpeter verbrannt gaben 0,1015 Ba O, SO^3 oder 0,01404 oder 1,236% S.

Dieselbe aus Schellfisch bereitete Substanz hinterließ 0,10% Asche, denn 0,508 gaben 0,0005 Asche. Die Schwefel- und Phosphorbestimmungen in dieser Substanz gaben folgende Resultate:

1,187 oder 1,186 aschfrei gaben:

0,104 Ba O, SO^3 oder 0,01435 S oder 1,210%.

1,096 oder 1,095 aschfrei gaben:

0,074 Ba O, SO^3 oder 0,01021 S oder 0,997%.

1,024 oder 1,023 aschfrei gaben:

0,069 Ba O, SO^3 oder 0,00952 S oder 0,930%.

Im Mittel: 1,046%.

Digitized by Google

Dagegen gab eine Schwefelbeſtimmung mit Salzſäure und Salpeter nur 0,749% S.

1,232 oder 1,231 aſchfrei gaben 0,0005 phosphorſaure Magneſia, und 0,872 oder 0,871 aſchfrei gaben 0,0005 phosphorſaures Eiſenoxyd.

Dieſer Stoff beſteht hiernach in 100 Theilen aus:

C	54,57	54,83	54,65	
H	6,95	7,00	6,96	
N	14,68	14,59		
S	1,21	1,00	0,93	1,24.

Wir ſehen aus dieſen Reſultaten, daß die aus der eſſigſauren und der Kaliauflöſung von Fiſcheiweiß erhaltenen Subſtanzen dieſelben ſind, wie die, welche pag. 303, 305, 311, 312, 313 und 316 mitgetheilt ſind, und aus der Kaliauflöſung der Muskelfaſern durch Ammoniak und Eſſigſäure gefällt wurden; außerdem ſind die Reaktionen, die die eſſigſaure Löſung des aus der Kaliauflöſung des coagulirten Fiſchalbumins mit Eſſigſäure erhaltenen Niederſchlags ſowohl, als diejenigen, welche die Flüſſigkeit, woraus dieſer Niederſchlag abgezogen worden iſt, zeigen, die nämlichen, wie ſie auf p. 310, 314 und 318 für die eſſigſaure Löſung des aus der Kaliauflöſung der Muskelfaſern durch Eſſigſäure erhaltenen Niederſchlags und für die Flüſſigkeit, woraus dieſer Niederſchlag entfernt iſt, angegeben ſind. Die einzige und wahrſcheinlich zufällige Verſchiedenheit, die wir gefunden, iſt, daß in der von dem mit Eſſigſäure erhaltenen Niederſchlag abfiltrirten Flüſſigkeit bei den Muskelfaſern Schwefelſäure eine Trübung verurſachte, während bei dem Eiweiß die Flüſſigkeit klar blieb. Der Kürze wegen wiederholen wir dieſe Reaktionen nicht; daſſelbe gilt ſowohl von den Reaktionen der eſſigſauren Auflöſung des Nieſchlags, der durch Ammoniak aus der eſſigſauren Auflöſung von Fiſchalbumin erhalten, als auch von der Reaktion der

Digitized by Google

Flüssigkeit, aus welcher dieser Niederschlag durch Filteration abgeschieden ist, indem dieselben ohne Ausnahme mit den oben angegebenen Reaktionen der auf gleiche Weise erhaltenen Flüssigkeiten der Muskelfasern übereinstimmen.

Ich glaube durch die mitgetheilten Versuche hinlänglich die Abwesenheit vom freiem Phosphor in allen diesen Substanzen nachgewiesen zu haben, indem die wenigen Milligrammen des phosphorsauren Eisenoxyds und der phosphorsauren Magnesia dem in der Asche vorkommenden phosphorsauren Kalk zuzuschreiben sind.

Wenn wir mit Mulder annehmen, daß der Schwefel in diesen Substanzen, wenn solche nicht mit Kali behandelt worden sind, als $SN^2 H^4$ vorkommt und nach der Behandlung mit Kali in $S^2 O^2$ übergeht, so können wir folgende Formeln, die am besten mit den gefundenen Resultaten übereinstimmen, annehmen:

Digitized by Google

Substanz in Kali gelöst und mit Essigsäure gefällt:

	Muskelfaser v. Scholle.							Muskelfaser v. Tungfisch.			Muskelf. v. Schellf.		
C	54,78	54,88	54,67	54,24	54,72	54,55	54,77	54,67	54,96	54,88			
H	7,05	7,17	7,16	6,95	7,13	6,98	7,13	6,91	7,04	7,11			
N	14,79	14,68	14,65										
S	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	1,19	1,06	1,12.

	Eiweiß v. Scholle.			Eiweiß v. Schellfisch.			Im Mittel.	At.	berechnet:
C	54,57	54,83	54,65				C 54,72	720	54,70
H	6,95	7,00	6,96				H 7,01	1120	7,06
N	14,68	14,59					N 14,67	160	14,16
S	1,24			1,21	1,00	0,93.	O 22,61	226	22,87
							S 1,13	6	1,21
							100,00		100,00.

Substanz in Essigsäure gelöst und mit Ammoniak gefällt:

	I.	Muskelf. v. Tungf.	II.				Muskelfasern von Tungfisch.				Muskelf. v. Schellf.		
C	54,87	54,82	54,58	54,45	54,92		54,70	55,00	54,85	54,72			
H	7,08	6,87	7,15	7,11	7,00	7,14	7,27	7,34	7,39	7,27			
N	15,50	15,50	15,80				15,10	15,25	15,42				
S	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	1,58	1,48	1,35.

Digitized by Google

	Eiweiß v. Scholle.				Eiweiß v. Schellfisch.			Im Durchsch.	At.	berechn.
C	54,44	54,34						54,58	360	54,67
H	7,03	7,07						7,08	564	7,11
N	15,93	16,01	15,51	15,67				15,65	88	15,57
O	.	.	.	.	.	1,66	1,54	1,48	21,16	104	21,03
S	.	.	.	.	.	.	.	.	1,52	4	1,62
									100,00		100,00.

Die erste Substanz würde demnach sein $20\ (C^{36} H^{54} N^8 O^{10} + H^2 O) + 3\ S^2 O^2$.

„ zweite „ „ „ „ $10\ (C^{36} H^{54} N^8 O^{10}) + 4\ (SN^2 H^4 + H^2 O)$.

Nach dieser Betrachtungsweise würden die gereinigten Muskelfasern, die wahrscheinlich noch leimgebendes Gewebe enthalten, ohne diese Verunreinigung folgendermaßen zusammengesetzt sein:

	At.	berechn.	im Mittel.	Tungfisch.					Scholle.		
C	360	54,00	53,39	53,14	53,66	53,20	53,49		53,69	53,38	53,21
H	578	7,20	7,15	6,99	7,26	7,13	7,16	7,20	7,11	7,08	7,13
N	86	15,03	15,33	15,49	15,22				15,40	15,26	15,38
O	113	22,57	22,91								
S	3	1,20	1,22								
		100,00	100,00.								

	Schellfisch.									
	I.					II.				
S	1,13	1,31	1,18	1,18	1,21	1,38	1,18	1,20	1,28.	

Die Grundſubſtanz, die in dieſen Stoffen vorkommt, würde demnach ſein:

C 36	57,04
H 54	7,11
N 8	14,76
O 10	21,09
	100,00.

Dieſe Formeln haben keinen Werth, bevor die Richtigkeit derſelben auf andere Weiſe nachgewieſen iſt*).

*) Da der Waſſerſtoff bei dem Verſuch immer ein wenig zu hoch ausfällt und beinahe alle Reſultate des Herrn v. Baumhauer weniger H als 7,11 geliefert haben, ſo iſt nach meinem Urtheil H 54 und H 56 zu hoch. Mulder.

Digitized by Google

Ueber Dumas' Stickstoffbestimmungsmethode

von

G. J. Mulder.

Genauigkeit ist die Hauptsache, die den Werth der verschiedenen Stickstoffbestimmungsmethoden ausmacht, wobei jedoch Leichtigkeit der Ausführung mit in Anschlag zu bringen ist.

Will's und Varrentrapp's Methode wird mit Recht gepriesen, und es hat das Resultat bewiesen, daß sie für manche Fälle recht brauchbar ist.

Indessen glückte mir dieselbe niemals so weit, daß ich mich darauf verlassen zu können glaubte. — Peligot ist der Ansicht, diese Methode noch verbessert zu haben, indem er eine filtrirte Kalkzuckerauflösung anwendet, um die mit Ammoniak nicht neutralisirte Säure zu bestimmen (Journal de Pharm. et de Chemie. Mai 1847, p. 334). Ich bezweifle, ob dies als eine Verbesserung zu betrachten ist. Die Schwierigkeit in Will's und Varrentrapp's Methode liegt nicht in der Bestimmung des Platindoppelsalzes oder des metallischen Platins, sondern in der Verbrennung der organischen Substanz; denn während die Kohlenwasserstoffverbindungen sicher-

Digitized by Google

lich die Zusammensetzung des Platindoppelsalzes influenziren und dadurch eine gewisse Ungenauigkeit veranlassen, ist die Sättigung einer Säure mit einer Basis doch jederzeit gleichfalls mit einer Ungenauigkeit behaftet und fragt es sich nur, welches die größere ist.

Solange wir keine andere Wägungsmethode für Stickstoff kennen, als diese, scheint mir die Volumbestimmung desselben noch das beste Resultat zu geben.

Dumas' Methode prüfte ich in früherer Zeit öfters, erhielt aber niemals brauchbare Resultate. Der Stickstoffgehalt fiel immer zu groß aus. Ich bediente mich dabei des Bleiweißes, und da dieses Salz, gleichviel auf welche Weise bereitet, jederzeit ein wenig basisch essigsaures Bleioxyd enthält, so ist nicht möglich, damit ein genaues Resultat zu erzielen. Zugleich glaubte ich aber auch, daß es unmöglich wäre, alle in dem Kupferoxyd condensirte atmosphärische Luft durch Kohlensäure und Auspumpen zu entfernen, und befolgte deßhalb Dumas' Methode nicht weiter.

Der Gebrauch von doppelt chromsaurem Natron hat mich überzeugt, daß der letztere Schluß unrichtig ist, und zu gleicher Zeit gelehrt, daß sich Dumas' Methode durch Einfachheit empfiehlt und eine Genauigkeit in den Resultaten damit erzweckt werden kann, die ihr unter den jetzt gebräuchlichen Stickstoffbestimmungsmethoden den ersten Rang einräumt.

Melsens hat diese Methode noch näher beschrieben (Ann. der Chemie und Pharm., 1846, Bd. 40. p. 112) und dabei auf mögliche Fehlerquellen aufmerksam gemacht; er ist aber, nach den Resultaten zu urtheilen, in der Anwendung dieser Methode nicht glücklich gewesen. Einige der von ihm erwähnten Fehlerquellen sind auch mir nie vorgekommen.

Ich will kurz angeben, auf welche Weise Dumas' Methode ausgeführt werden kann.

Digitized by Google

Eine 1,1 Meter lange, an dem einen Ende geschlossenen Glasröhre liegt in einem 1 M. langen Verbrennungsofen. Sie wird zuerst mit soviel doppelt kohlensaurem Natron angefüllt, daß dasselbe einen Raum von 0,2 M. Länge, vom geschlossenen Ende der Röhre an, einnimmt. Hierauf folgt 0,1 M. Kupferoxyd, darauf 0,2 M. des Gemenges des organischen Stoffes und der Kupferoxyde, wiederum 0,2 M. Kupferoxyd und endlich 0,3 M. metallisches Kupfer. Damit ist 1 M. gefüllt. Das leere 0,1 M. der Röhre reichte aus dem Verbrennungsofen heraus und steht vermittelst eines Korks mit einer gebogenen Glasröhre in Verbindung, die unter Quecksilber taucht. Die Verbrennungsröhre habe gleiche Weite und einen innern Durchmesser von 0,015 M.

Ich nehme an, daß Alles gut vorgerichtet ist, ohne aber eine organische Substanz zu gebrauchen. Entwickelt man alsdann die Hälfte der Kohlensäure aus dem Natronsalze, erhitzt allmälig von vorne an das Kupfer, Kupferoxyd ꝛc. und fängt das hierbei ausgetriebene Gas in Kalilösung auf; entwickelt man darauf die andere Hälfte der Kohlensäure aus dem Natronsalze, so erhält man nicht mehr als 0,2 bis 0,4 CC Stickstoff, herrührend von der in dem Kupferoxyde condensirten atmosphärischen Luft.

Melsens spricht von 0,5 bis 1,5 CC. Ich habe niemals eine solche Menge beobachtet.

Der Versuch liefert daher immer einen geringen Ueberschuß von Stickstoff, da aber derselbe nicht mehr als 0,4 CC beträgt, so kann diese geringe Menge keine Ungenauigkeit verursachen. Diese Quantität drückt 0,00038 Gr. N aus. Kein Wägungsversuch gibt genauere Resultate, weßhalb diese Methode als hinreichend scharf gelten darf.

Bei diesem Verfahren wurde keine Luftpumpe angewandt, die ich deßhalb auch hier für überflüssig halte.

Digitized by Google

Allein gewöhnliches Kupferoxyd darf man in diesem Falle nicht gebrauchen. Hierzu eignet sich sehr gut ein Gemenge von 12 Theilen Kupferoxyd, bereitet durch Glühen von salpetersaurem Kupferoxyd, und 1 Theil Bleioxyd; nach dem Ausglühen reibt man das Kupferoxyd zu einem feinen Pulver, mischt es mit gewöhnlicher Bleiglätte und glüht das Gemenge nochmals stark aus. Ein solches Gemenge gebrauche ich stets bei allen Kohlen- und Wasserstoffbestimmungen, ohne jemals eine Luftpumpe anzuwenden. Das Gemenge ist äußerst wenig hygroscopisch und kann, wenn man nach der Verbrennung Sauerstoff anwendet, mit vielem Vortheil bei Elementaranalysen gebraucht werden. Zu den Stickstoffbestimmungen eignet es sich deßhalb, weil es viel weniger Luft condensirt, als das lockere Kupferoxyd.

Das Kupfer besteht aus sehr dünnen Kupferplatten, die aufgerollt und auf der Drehbank in dünne Drahte ausgedreht werden. Man lasse es in der Hitze anlaufen und reducire es darauf in Wasserstoffgas.

Die größte Schwierigkeit liegt in dem Mengen. Einige stickstoffhaltige Substanzen — nicht alle — müssen innig gemengt werden. Bei dem Mengen mit Kupferoxyd in einem Mörser und bei dem Einfüllen in die Röhre muß man mit größter Sorgfalt verfahren und letzteres sehr langsam bewerkstelligen.

Sobald man glaubt, daß die atmosphärische Luft durch die entwickelte Kohlensäure ausgetrieben sei, stürzt man ein mit Queckſilber und ein wenig Kalilauge gefülltes Probierröhrchen über die Gasleitungsröhre. Nach einem, eine Viertelstunde lang fortgesetzten Entwickeln und Auffangen der Kohlensäure darf man nicht mehr Gas angesammelt haben, als der Größe eines Stecknadelknopfs entspricht. Alsdann umgibt man das Kupfer mit glühenden Kohlen und stürzt eine graduirte, mit

Digitized by Google

Queckſilber und Kalilauge gefüllte Glocke über die Gasleitungsröhre. — Zwei Schirme, der eine um das doppelt kohlenſaure Natron, der andere um das Kupfer abzuſchließen, reichen aus.

Letzteren bewegt man, bei fortwährend erneuertem und vermehrtem Feuern, ſehr langſam rückwärts. Man entwickelt in einer gegebenen Zeit nicht mehr Gas, als bei einer Kohlenſtoffbeſtimmung; die aufſteigenden Gasblaſen müſſen ſich einander in Zwiſchenräumen von drei bis vier Sekunden folgen, nicht ſchneller, indem man ſonſt Kohlenwaſſerſtoffgas oder Stickſtofforydgas zu erwarten hat, welches letztere in dieſem Falle nicht vollſtändig durch das Kupfer zerſetzt wurde. Durch dieſe beiden Urſachen kann der Stickſtoffgehalt zu hoch ausfallen.

So fährt man fort, bis der organiſche Stoff vollſtändig verbrannt iſt, indem man immer den Schirm ein wenig zurückſchiebt. Endlich entwickelt man ſoviel Kohlenſäure von dem Ende der Röhre an nach vorne hin, als das doppelt kohlenſaure Natron abgibt. Man laſſe keinen Theil der Verbrennungsröhre unerhitzt, weil es möglich iſt, daß ſich daſelbſt flüchtige Stickſtoffverbindungen ſublimirt haben können, wodurch man zu wenig Stickſtoff erhalten würde. — Nachdem nun hierdurch aller Stickſtoff aus der Röhre getrieben iſt und die graduirte Glocke acht Stunden lang bei Seite geſtanden hat, ſtürzt man dieſelbe in einem großen Glaſe unter Waſſer, ſtellt in daſſelbe den Thermometer und lieſt, wenn alles gleichmäßige Temperatur angenommen hat, längs der Oberfläche der Flüſſigkeitsſäule in der Glocke das Gasvolum ab, indem man die Glocke mit einer Korkzange feſthält und die darin enthaltene Flüſſigkeit mit der äußern in gleiches Niveau bringt.

Bei Beobachtung dieſer Vorſichtsmaßregeln glückt der Verſuch jederzeit vollkommen; ſeitdem ich dieſe Methode durch die

Digitized by Google

experimentale Erfahrung kennen gelernt, habe ich meine frühere, weit umständlichere Methode aufgegeben. Die auf die beschriebene, nach Dumas' Vorschrift ausgeführte Stickstoffbestimmungsmethode ist viel leichter auszuführen, als eine Kohlen- und Wasserstoffbestimmung zu machen.

Ich komme nun auf die von Melsens' nach Dumas' Methode erhaltenen Resultate. — Diese Resultate, sowie die unter Liebig's Leitung von Unger und Strecker erhaltenen, verwerfe ich.

Melsens findet in Fibrin 17,7 % N.

Nach Unger und Strecker (Annal. d. Chem. u. Pharm. October 1846, p. 114) besteht Fibrin aus:

C 53,30
H 7,57
N 17,57.

Dies ist nun das vierte Resultat von Fibrinanalysen, die unter Liebig's Leitung ausgeführt wurden.

Vogel fand (Annalen, Bd. 30, p. 35):

C = 75,12.

C 52,6
H 7,3
N 18,6
O 21,5.

Scherer (Annalen 1841) im Durchschnitt:

C = 75,12.

C 53,9
H 7,0
N 15,8
O S Ph 23,3.

Digitized by Google

Rüling (Annalen, Juni 1846, p. 312):

C 52,18 52,08

H 7,06 7,09.

Rüling's Resultate sind richtig.

Was den Stickstoffgehalt des Fibrins anbetrifft, so haben bekanntlich Dumas und Cahours dafür 16,6 bis 17 % gefunden. — Die Verschiedenheit konnte daher an der Methode liegen.

Nach meiner Methode fand Schloßberger in Fibrin (Scheik. Onderz. Deel III. p. 466):

15,51 N.

Früher hatte ich gefunden (N = 87,5) (Ebendas. p. 463):

15,3 bis 15,52.

Nach Dumas' Methode wurde von demselben Fibrin, das Schloßberger analysirt hatte, erhalten:

100 Theile Fibrin 1,10 Asche.

0,863 Fibrin gab 112 CC feuchten N bei 12° und 762,5 mm. Die Substanz, bei 130° getrocknet, gab:

15,69 N.

Es war nun die Frage, ob Fibrin selbst immer dieselbe Zusammensetzung habe.

Von einem ganz andern Fibrin aus Ochsenblut, das mit Wasser ausgeknetet, mit ammoniakhaltigem Alkohol von Blutfarbestoff befreit, mit Alkohol ausgekocht und mit Aether ausgezogen worden, wurde nach Dumas' Methode erhalten:

100 Theile Fibrin 1 Theil Asche.

0,563 gab 78 CC feuchten N bei 21°,5 und 763 mm.

0,493 „ 67 „ „ „ „ 17°,5 „ 763,2 „

16,0 — 15,9.

Gestützt auf diese Analysen, muß ich demnach die Resultate von Dumas und Cahours, Melsens, Unger und Strecker für zu hoch halten.

Digitized by Google

Das Fibrin, welches 15,69 gegeben, war das reinste, und ich gebe diesem Resultate deßhalb den Vorzug, weil dieses Fibrin eine rein weiße Farbe hatte.

Erinnern wir uns nun, daß nach Dumas' Methode der Stickstoff immer ein wenig zu hoch ausfällt, so ist der Mittelwerth

15,7 bis 15,5 %

der Stickstoffgehalt des Fibrins.

Noch größer ist der Unterschied im Stickstoffgehalt des Theils des Fibrins, der durch kochendes Wasser nicht aufgelöst wird, nach meinen und Melsens Versuchen.

Ich fand (N = 87,5)

14,6 %

für Fibrin, das während einiger Tage in einem papinianischen Topf gekocht worden (Scheik. Onderz. Deel III. pag. 569), und für Fibrin, das 4 Stunden lang mit Wasser ausgekocht worden (Ebendas. pag. 568):

15,45.

Melsens dagegen ebendaselbst nicht weniger als

19,5 %.

Dumas und Cahours (Annal. de Chim. et de Phys. Tom. VI. pag. 438):

15,88 %.

Die Substanz muß weniger N als Fibrin enthalten, wie dies Dumas an erwähnter Stelle beweißt. Es scheint mir gewiß, daß Melsens Dumas' Methode nicht mit allen Vorsichtsmaßregeln angewandt hat. Auf welche Weise sie in meinem Laboratorium ausgeführt wird, kann man aus den bereits in meiner letzten Abhandlung über Protein mitgetheilten Resultaten beurtheilen, von welchen ich die folgenden entsprechenden Quantitäten namhaft mache:

Digitized by Google

$$N = 10{,}01 - 10{,}34$$
$$N = 15{,}75 - 15{,}44$$
$$N = 16{,}8 \ - 17{,}1$$
$$N = 16{,}3 \ - 16{,}2.$$

Hühnereiweiß, das mit Wasser angerührt, filtrirt und mit Alkohol gefällt war, gab, bei 130° getrocknet, 1 % Asche.

0,671 aschfrei gab nach Dumas' Methode 87 CC feuchten N bei 14°,8 und 757,8 mm.

$$N = 15{,}20\ \%.$$

Auch hier erhalten meine Zahlen durch Dumas' Methode Bestätigung.

Der Grund, warum Dumas, der Entdecker dieser Stickstoffbestimmung, und sein Assistent mehr N finden als ein anderer, mit Anwendung derselben Methode, ist beachtenswerth.

Ein Ueberschuß kann von CH^2 oder von atmosphärischer Luft oder $N^2\,O^2$ herrühren; einen Verlust kann man erleiden, wenn man nicht hinreichend lang Kohlensäure nach der Verbrennung entwickelt.

Was man über Stickstoffkohle gesagt hat, nämlich einer stickstoffhaltigen Kohle, die in der Verbrennungsröhre zurückbleiben soll, ist meistens übertrieben. Es handelt sich hier nicht um Differenzen von 0,2 bis 0,5 % Stickstoffgehalt, Fehlerquellen, die aus dem Versuche selbst hervorgehen, sondern um Unterschiede von einigen Procenten. Die unauflösliche Substanz des Fibrins z. B. soll 19,5 oder 14,5 N enthalten, das ist ein Unterschied von $\frac{1}{5}$ bis $\frac{1}{4}$. — Bleibt nun bei unvollkommener Mengung mit Kupferoxyd 2 % C unverbrannt, — was zufolge der Kohlenstoffbestimmung kaum möglich ist — so können diese 2 % C doch nicht eine größere Menge N zurückhalten, als 0,2 bis 0,5 % N.

Die Stickstoffkohle kann daher die Differenz nicht verursachen; die ungenaueste Mengung der organischen Substanz

Digitized by Google

mit Kupferoxyd, die unvollkommenste Verbrennung des Kohlenstoffs kann deßhalb niemals als Ursache eines großen Verlustes an N angesehen werden.

Ich kann in nichts anderm die Ursachen von diesen Unterschieden sehen, als in atmosphärischer Luft, CH^2 oder $N^2 O^2$. Langsame Verbrennung und Kupferoxyd, das mit Bleioxyd vermischt ist, verdienen deshalb Berücksichtigung.

Dumas selbst scheint nicht sehr fest auf seine Stickstoffbestimmung zu bauen. Früher gab er den Stickstoffgehalt in Casein an (Annal. de Chim. et de Phys. 1842. Tom. VI. p. 418):

15,8.

Später (Comptes Rendus, 29. Sept. 1845) sagt er, daß

16,5 bis 16,6 %

der wahre Stickstoffgehalt des Caseins sei. Ich halte dies für um 1% zu groß.

Dumas findet in allen diesen Substanzen einen größeren Stickstoffgehalt; ich glaube aber, daß in allen meinen angegebenen Stickstoffbestimmungen, die viel niedriger sind, der Stickstoff noch zu groß angegeben ist, weil Dumas' Methode ihrer Natur nach zu viel giebt, wenn sie richtig ausgeführt wird; ebenso wie die von mir früher angewandte und von von Baumhauer verbesserte Methode, nach meiner Erfahrung jederzeit ein wenig zu viel N giebt. Die Stickstoffbestimmungen haben also immer noch ihre Schwierigkeiten, und es ist eine Wägungsmethode immer noch wünschenswerth.

Digitized by Google

Ueber die Methode, den Phosphor in organiſchen Verbindungen zu beſtimmen

von

G. J. Mulder.

Die Phosphorbeſtimmung in organiſchen Verbindungen hat aus mehr als einem Grunde ihre Schwierigkeiten; die Quantität des Phosphors iſt gering und kommt er in dem nämlichen Körper in mehr als einer Verbindung vor. Löſt man z. B. Fibrin in Salzſäure auf und ſetzt man eine Auflöſung einer gewogenen Menge Eiſendraths und Ammoniak zu der klar filtrirten Auflöſung, ſo erhält man phosphorſaures Eiſenoxyd aus Eiſenoxyd. Löſt man eine andere Menge Fibrin in Salpeterſäure auf und ſetzt eine Auflöſung von beſtimmtem Eiſengehalt hinzu, ſo fällt die Quantität Phosphorſäure viel größer aus. Wenn man nun nicht annehmen kann, daß das Eiſenoxyd oder das Eiſenſalz in der ſalzſauren Auflöſung löslicher ſei, als in der ſalpeterſauren Auflöſung des Fibrins, ſo bleibt keine andere Erklärung dieſes Unterſchieds übrig, als die Annahme verſchiedener Zuſtände in denen ſich der Phosphor in Fibrin vorfindet.

Bis jetzt haben wir den Unterſchied feſtgehalten, daß dasjenige, was durch Salzſäure ausgezogen werden kann als

Digitized by Google

Phosphorsäure in dem organischen Stoff betrachtet wurde; was durch Salpetersäure erhalten wird aber als ursprünglich vorhandene Phosphor — Phosphorsäure, die aus einer anderen Phosphorverbindung entstanden ist, welche Phosphorverbindung Sauerstoff nöthig hatte, um den Ueberschuß an Phosphorsäure zu bilden, der durch Salzsäure nicht erhalten werden konnte. Ich glaube, daß dies keinem Zweifel unterliegt, und verschiedene Versuche können es bestätigen; denn es hat sich gezeigt, daß der einzige Fall, der dieser Annahme entgegentreten könnte, nämlich verschiedene Löslichkeit des Eisenoxyds oder des phosphorsauren Eisenoxyds in der salzsauren oder salpetersauren Auflösung des organischen Stoffes und überschüssig zugesetztem Ammoniak, nicht existirt.

Bei meinen Untersuchungen der thierischen Proteinverbindungen habe ich stets die Methode Berthier's angewandt, um den Phosphor zu bestimmen und viele andere haben gleichfalls dieselbe Methode befolgt. Ich will hierüber, sowie über einige andere Methoden einige Andeutungen geben, indem wir gegenwärtig der Zusammensetzung der organischen Körper genauer auf die Spur kommen.

Berthier's Methode ist nicht tauglich für eine genaue Bestimmung der Phosphorsäure, die mit Kalk verbunden schon in der Substanz enthalten ist, und hierfür hat sie auch Niemand empfohlen. Denn löst man ein abgewogenes Stückchen Eisen in Salpetersäure auf und setzt z. B. eine salzsaure Auflösung von Fibrin hinzu, so schlägt man durch Ammoniak alles nieder, was darin unauflöslich ist, unter andern schwefelsauren Kalk, wenn derselbe in der Lösung zugegen war. — Allein, während der Gewichtsüberschuß des gebrauchten, als Oxyd berechneten Eisens, hier mehr betragen kann, als allein der schon vorhandenen Phosphorsäure zuzuschreiben ist, bleibt sich dieser Gewichtsüberschuß gleich in dem zweiten Versuch,

Digitized by Google

bei welchen die salpetersaure Auflösung des organischen Stoffes mit Eisenoxydlösung vermischt und mit Ammoniak niedergeschlagen wurde, weil auch hier, neben der Phosphorsäure, alles mit niedergeschlagen wird, was eine Gewichtsvergrößerung verursachen kann.

Wird nämlich aus der salzsauren Lösung mit dem Eisenoxyd Phosphorsäure + a + b niedergeschlagen, so erhält man aus der salpetersauren Lösung Phosphorsäure + a + b + die durch Oxydationen gebildete Phosphorsäure.

Es sind daher immer zwei Versuche erforderlich, ein Versuch mit Salzsäure und ein anderer mit Salpetersäure; der Gewichtsüberschuß des ersten Versuchs muß jederzeit von dem des zweiten abgezogen werden und was alsdann übrig bleibt, ist Phosphorsäure, die durch Oxydation unter dem Einfluß der Salpetersäure entstanden ist. Kommt in der organischen Verbindung Phosphor in keiner anderen Form vor, als in schon präexistirender Phosphorsäure, so erhält man in beiden Fällen denselben Gewichtsüberschuß.

Diese Methode Berthier's hat neben allen Vorzügen, vollständiger Unauflöslichkeit des Niederschlages in Ammoniak, leichtes Ansammeln desselben, Abwesenheit feuerbeständiger Auflösungs- und Fällungsmittel (Salzsäure, Salpetersäure, Ammoniak) und deßhalb schnellem Auswaschen, doch die Unbequemlichkeit, daß nicht jede Eisensorte gleichviel $Fe^2 O^3$ giebt. Man muß deßhalb bestimmen, wieviel Oxyd man aus dem angewandten Eisen erhält und da man Eisendrath gebraucht, beide Enden des Draths einem solchen vorläufigen Versuch unterwerfen, der Eisendrath liefert alsdann einen Vorrath für Jahre lang und so fällt dieser Mangel weg. — Das hier in letzterer Zeit angewandte Eisen giebt 142,3 $Fe^2 O^3$.

Ich will einige Versuche mit Substanzen anführen, die

Digitized by Google

keinen Phosphor oder Phosphorſäure enthalten, z. B. Pflanzenleim (Scheik. Onderz. Deel II. p. 154).

0,322 gab 0,0005 oder eine unbedeutende Quantität Aſche.

1,081 in Salpeterſäure aufgelöſt und mit einer Auflöſung von 0,323 Eiſen vermiſcht, gab mit Ammoniak 0,458 Niederſchlag. Das Eiſen giebt 0,460. — Demnach ein Verluſt von 0,002.

1,131 gab auf dieſelbe Weiſe mit 0,333 Eiſen einen Niederſchlag von 0,478, während 0,474 erhalten hätte werden müſſen. Hier haben wir demnach einen Ueberſchuß von 0,004.

Bei einem in jeder Hinſicht phosphorfreien Körper ſahen wir, daß Berthier's Methode keine Fehler veranlaßt.

Tilanus erhielt für Horn (Scheik. Onderz. Deel III. p. 295.) Folgendes:

0,609 Horn in Salpeterſäure gelöſt und mit 0,1657 Eiſen, gaben 0,2385, anſtatt 0,2384 $Fe^2 O^3$.

0,671 Horn und 0,169 Eiſen gaben 0,242, anſtatt 0,2405. Deßhalb eine Differenz von 0,0001 und 0,0015.

Ein anderes Beiſpiel wird noch beſſer für die Methode Berthier's ſprechen, nämlich ein Verſuch mit Käſeſtoff, bei welchem eine ſalpeterſaure und eine ſalzſaure Auflöſung des Käſeſtoffs einen gleich großen Gewichtsüberſchuß des als Oxyds berechneten Eiſens gaben (Bulletin 1839 p. 10).

1,526 Käſeſtoff in Salzſäure gelöſt und 0,462 Eiſen gaben 0,716 Niederſchlag, anſtatt 0,663. (Dieſes Eiſen rührte von einer anderen Sorte her und hatte in 100 Th. 143,5 $Fe^2 O^3$ gegeben (Natuur. en Scheik. Archief, Deel VI. p. 95.)

1,816 Käſeſtoff in Salpeterſäure aufgelöſt und 0,57 Eiſen gab 0,882 Niederſchlag, anſtatt 0,818.

Bei dem erſten Verſuch erhalten wir 3,5 und bei dem

Digitized by Google

zweiten Verſuch ebenfalls 3,5 % Phosphorſäure in der organiſchen Subſtanz.

Es giebt alſo Körper, die mit Salzſäure oder Salpeterſäure zerſetzt, dem Eiſen einen gleich großen Gewichtsüberſchuß verleihen. Ein derartiger Ueberſchuß darf als Phosphorſäure gelten, wenn dieſelbe außerdem in dem organiſchen Stoffe nachgewieſen worden iſt.

Führen wir nun ein drittes Beiſpiel an, wobei ein Unterſchied in den Präcipitaten aus der ſalzſauren und der ſalpeterſauren Auflöſung ſtattfindet. (Nat. en Scheik. Archief VI. p. 96.)

2,017 Hühnereiweiß mit Salzſäure ausgezogen und 0,442 Eiſen gaben 0,648, anſtatt 0,634 (das Eiſen gab 143,5% $Fe^2 O^3$). Dies drückt aus 0,014 Phosphorſäure, oder 0,0072 Phosphor, auch in 100 Th. Eiweiß = 0,35.

2,822 Eiweiß mit Salpeterſäure und 0,430 Eiſen gab 0,667 Niederſchlag, anſtatt 0,617; demnach 0,050 Phosphorſäure oder 0,022 Phosphor, oder in 100 Th. Eiweiß 0,78.

Ziehen wir 0,35 von 0,78 ab, ſo erhalten wir 0,43 Phosphor, der die Salpeterſäure bedurfte, um mit den Eiſen niedergeſchlagen werden zu können, während 0,35 Phosphor als Phosphorſäure in der Verbindung präexiſtirte. Auf gleiche Weiſe gab Eiweiß aus serum sanguinis mit Salzſäure 0,37% Phosphor, der als Phosphorſäure in der Verbindung enthalten, und 0,66 — 0,68 — 0,75 — in Mittel: 0,70 mit Salpeterſäure, herreichend von Phosphorſäure und einer Phosphorverbindung, die Sauerſtoff nöthig hatte, um in Phosphorſäure verwandelt zu werden.

Fibrin gab mit Salzſäure 0,33 %; mit Salpeterſäure 0,65 — 0,62 — 0,71 in Mittel 0,66 Phosphor.

Der Unterſchied iſt deutlich genug, die Verſuche geben auch entſprechende Reſultate, und kann ich keine andere, als die

Digitized by Google

angegebene Ursache, zur Erklärung des Unterschiedes anführen, der zwischen der Menge des Niederschlages aus der salzsauren und salpetersauren Auflösung stattfindet, erblicken.

Vielleicht könnte man glauben, daß die Salzsäure nicht allen phosphorfreien Kalk zersetze, der in der organischen Verbindung vorkommt, oder daß sie vielleicht eine darin enthaltene Verbindung mit Phosphorsäure nicht zu scheiden vermöge. Der Käsestoff beweißt jedoch das Gegentheil; Salzsäure und Salpetersäure geben hier vollkommen dasselbe.

Es ist hier nicht der Ort über die Natur der Phosphorverbindung zu sprechen; ich will nur auf den Unterschied zwischen präexistirender Phosphorsäure, und Phosphorsäure die unter den Einfluß der Salpetersäure aus dem Phosphor einer organischen Verbindung gebildet wird, aufmerksam machen.

Schon vor einigen Jahren hat v. Baumhauer gezeigt, daß die präexistirende Phosphorsäure nicht durch Verbrennen des organischen Stoffes bestimmt werden kann (Scheik. Onderz. Deel III. p. 283.), indem er in Vitellin 3 % Phosphorsäure bei der Verbrennung der organischen Substanz sich verflüchtigen sah. Vitellin — ich wiederhole es — das bei der Oxydation mit Salzsäure 3 % Phosphorsäure giebt, hinterläßt nur 0,3 % Asche. Und 0,166 geglühte Phosphorsäure, mit 0,895 Kienruß in einem Porzellantiegel bei Luftzutritt geglüht, hinterließen nach der Verbrennung 0,109. — Wenn dennoch nicht eine hinreichende Menge einer Basis vorhanden, um die Phosphorsäure zu sättigen, so kann die in dem organischen Stoffe etwa enthaltene Phosphorsäure aus dem Aschengehalte nicht bestimmt werden und Weidenbusch hat deßhalb Unrecht, wenn er sagt (Ann. d. Chemie u. Pharm. März 1847, p. 374): „daß es ihnen nicht möglich gewesen durch Oxydation mit Salpetersäure eine Quantität Phosphorsäure zu erhalten, die nicht an Kalk gebunden wäre" und dennoch bei der Aschen-

Digitized by Google

analyse gefunden werden könne. Die Analyse des Vitellins, des Legumins, aber auch die Analyse des Fibrins und Albumins kann das Gegentheil dieser Behauptung beweisen.

Nehmen wir als ein Beispiel Kuhklauen, in welchen 0,4 % Asche enthalten ist. Aus der salpetersauren Auflösung erhält man 0,7 % Phosphor, oder 1,5 Phosphorsäure, die 3 % phosphorsaurem Kalke entspricht, während nur 0,4 % unorganische Substanzen zusammen genommen bei der Verbrennung der Kuhklauen zurückbleiben (phosphorsaurer Kalk, in offenem Tiegel mit Kienruß geglüht, wird nach v. Baumhauer, Scheik. Onderz. Deel III. p. 284, nicht zersetzt).

Weidenbusch's Behauptung ist demnach unrichtig; freie Phosphorsäure allein, findet man in dem unverbrennlichen Rückstand nicht, in andern organischen Phosphorverbindungen kann man, wenn solche zugegen, deßhalb den Phosphor nicht aus dem phosphorsauren Kalke der Asche bestimmen, wenn nicht genug Kalk vorhanden, um alle Phosphorsäure zu binden.

Eine solche Menge Kalk kommt weder in Fibrin, noch in Eiweiß aus Eiern, oder serum sanguinis vor. Wir sehen pag. 346 daß durch Oxydation mit Salpetersäure aus diesen drei Körpern im Durchschnitt 0,7% Phosphor erhalten wird. Diese Quantität entspricht 1,5 % Phosphorsäure, die mit Kalk 3 % phosphorsauren Kalk bildet. In Fibrin und Albumin mußte demnach wenigstens eine so große Quantität Asche vorkommen, was aber durchaus nicht der Fall ist.

In obiger Abhandlung hat Herr v. Baumhauer die Methode mitgetheilt die er angewendet, um die Phosphorsäure zu bestimmen. Er fällt nämlich die Phosphorsäure mit Eisenoxyd und Ammoniak, und löst alsdann das überschüssige Eisenoxyd in Essigsäure auf und bestimmt alsdann das darin unlösliche phosphorsaure Eisenoxyd durch direkte Wägung.

Digitized by Google

Wäre phosphorsaures Eisenoxyd unlöslich in Essigsäure, so würde diese Methode mit Recht zu empfehlen sein; dies ist jedoch nicht der Fall. Man kann sich hiervon leicht überzeugen, wenn man schwefelsaures oder salpetersaures Eisenoxyd (besonders aber Eisenchlorid) mit Ammoniak fällt, darauf Essigsäure zusetzt, um den Niederschlag wieder aufzulösen, und in die Lösung nun Phosphorsäure tröpfelt. Es entsteht ein reichlicher Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxyd, der aber nach einiger Zeit wieder beinahe vollständig verschwindet und in nicht merklicher Quantität auf einem Filter gesammelt werden kann.

Versucht man das Gewicht desselben zu bestimmen und schlägt mit Ammoniak ein Gemisch aus salpetersauren Eisenoxyd und Phosphorsäure nieder, setzt alsdann Essigsäure hinzu und filtrirt, so erhält man immer einen bedeutenden Verlust und es bleibt *nichts* auf dem Filter zurück, wenn man wenig Phosphorsäure angewandt hat.

Folgender Versuch kann dazu dienen, den Werth dieser Methode näher kennen zu lernen.

1,5585 krystallisirtes, nicht efflorescirtes phosphorsaures Natron, gab beim Glühen 0,978 Verlust.

Wasser 62,76
Natron und Phosphorsäure 37,24.

Das Salz war demnach rein.

1,736 des krystallisirten Salzes, worin 0,289 Phosphorsäure, wurden mit einem Ueberschuß einer salpetersauren Eisenoxydlösung vermischt, mit Ammoniak niedergeschlagen und dann überschüssige Essigsäure zugesetzt. Die Flüssigkeit filtrirte äußerst langsam. Nach dem Auswaschen mit Essigsäure blieb das Filter gefärbt. In diesem Zustande wurde es gewogen, deßhalb unter Umständen, unter welchen ein Ueberschuß zu erwarten gewesen; dessenungeachtet aber stellte sich ein großer Verlust heraus. Es wurde nämlich 0,441 Eisenniederschlag erhalten,

Digitized by Google

der als $3\,Ph^2\,O^5$, $2\,F^2\,O^3$ berechnet, 0,252 Phosphorsäure entspricht. Wir haben demnach einen Verlust von 8 %.

Diese Methode ist demnach trüglich und es ist deßhalb vielleicht möglich, daß in den von Herrn v. Baumhauer untersuchten obigen Substanzen Phosphor enthalten sein könne.

Zur Würdigung der Methode Berthier's kann Folgendes beitragen:

1,883 phosphorsaures Natron, worin nach dem erwähnten Versuch 1,282 Wasser und demnach 0,325 Phosphorsäure vorkommt, wurde mit einer salpetersauren Auflösung von 0,894 Eisen vermischt. Dieses Eisen giebt in 100 Theilen 142,3 $Fe^2\,O^3$. Durch Präcipation mit Ammoniak wurde erhalten 1,620 Eisenoxyd und phosphorsaures Eisenoxyd; das angewandte Eisen giebt 1,272 Eisenoxyd; deßhalb 0,330 Phosphorsäure. — Es findet hier ein positiver Unterschied von 5 Mgr. Statt, ein Unterschied, der nicht unbeachtet gelassen werden kann, der aber bei Versuchen mit eiweißartigen Körpern niemals so groß ausfallen wird, weil die Differenz von 5 Mgr. nicht völlig ausgewaschenem salpetersauren Natron zuzuschreiben ist und in eiweißartigen Körpern alle feuerbeständigen Substanzen fehlen, außer der geringen Menge Asche, die theils mit dem Niederschlag vermischt und deßhalb ohne Einfluß auf die Phosphorbestimmung aus der salzsauren Auflösung ist, theils in der Flüssigkeit gelöst bleibt, aber viel zu gering ist, um beim Auswaschen irgend einen Einfluß auszuüben.

Wie Fresenius gezeigt hat gelingt es vollkommen gut die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Talkerde zu fällen und aus der geglühten phosphorsauren Magnesia die Phosphorsäure zu bestimmen. Es fragt sich nur ob diese Methode auch hier bei der Untersuchung organischer phosphorhaltiger Substanzen brauchbar ist. Auch hier kann man die

Digitized by Google

Subſtanzen, wie bei Berthier's Methode mit Salzſäure und mit Salpeterſäure behandeln, und dadurch die zwei verſchiedenen Arten der Phosphorſäure beſonders beſtimmen, was keine Schwierigkeiten hat; allein es hat den Anſchein als ſei die phosphorſaure Ammoniak-Talkerde in der Salzſäure, organiſche Stoffe und Ammoniak enthaltenden Auflöſung, nicht ſo unauflöslich als in der durch Salpeterſäure zerſetzten und mit Ammoniak übersättigten Flüſſigkeit; außerdem hat man es hier mit äußerſt geringen Quantitäten zu thun, wobei das kryſtalliniſche, feſt an den Wänden des Glaſes haftende Salz leicht ſolche Fehler verurſachen kann, daß ¼, ⅛ der ganzen Menge verloren geht, durch das feſte Anhaften der Kryſtalle an den Wänden des Glaſes, kann aber auch leicht beim Reinigen Glas losgeriſſen und mit dem kryſtalliniſchen Niederſchlag vermiſcht werden.

4,005 Fibrin (Aſchengehalt 1%) gab, nach der Auflöſung in Salzſäure, Filtration der Flüſſigkeit und Zuſatz von ſchwefelſaurer Magneſia und Ammoniak, und 24 ſtündigen Verweilen an einem erwärmten Platze 0,0155 geglühte phosphorſaure Magneſia. Durch Abdampfen der Flüſſigkeit wurde nach dem Erkalten noch phosphorſaure Ammoniak-Magneſia erhalten, woraus nach dem Glühen derſelben 0,0125 phosphorſaure Magneſia erhalten wurde. Die Hälfte des Magneſiaſalzes blieb demnach hier gelöſt. Bei erneuerter Abdampfung wurden noch Spuren dieſes Salzes erhalten.

Nach dieſem unvollkommenen Reſultat würden alsdann 0,2 % Phosphor als Phosphorſäure in Fibrin vorkommen.

2,13 deſſelben Fibrins wurde mit Salpeterſäure zerſetzt, ſchwefelſaure Magneſia und Ammoniak zugeſetzt ꝛc. Es wurde 0,097 phosphorſaure Magneſia erhalten. Dies giebt 1,2% des geſammten, in irgend welcher Form in der Verbindung enthaltenen Phosphor. — Nach Berthier's Methode wurde 0,7 % erhalten.

Digitized by Google

4,445 Hühnereiweiß, gab, nach der Zersetzung mit Salzsäure ꝛc., nur 0,002 phosphorsaure Magnesia. Beim Abdampfen der Flüssigkeit wurden noch 0,0145 erhalten; eine Quantät die der in Eiweiß vorkommenden Menge Phosphorsäure nicht entspricht.

2,30 Eiweiß gab mit Salpetersäure 0,1665 phosphorsaure Magnesia, was nicht weniger als 2 % des gesammten Phosphor voraussetzen ließe.

Man müßte hierbei eigentlich die Abscheidung des Kalkes, Eisenoxyds ꝛc. vorausgehen lassen, was bei solch geringen Mengen die Fehler eher vergrößern als verkleinern würde. Uebrigens glaube ich, daß die erwähnten Bemerkungen hinreichend zeigen, daß phosphorsaure Magnesia nicht als ein Mittel zur Phosphorbestimmung in organischen Verbindungen gebraucht werden kann.

Professor Norton erhielt bei der Bestimmung des Phosphors als phosphorsauren Baryt, sehr gut übereinstimmende Resultate. Phosphorsaurer Baryt hat den Vorzug, daß man zur Bestimmung des Schwefels und Phosphors die nämliche Menge der organischen Substanz anwenden kann, ohne nöthig zu haben zuerst den Baryt, wie in Berthier's Methode, zu entfernen; er hat jedoch den Nachtheil, daß durch zu wenig Ammoniak nicht alle Phosphorsäure, durch zu viel aber ein wenig kohlensaurer Baryt mit niedergeschlagen wird, was bei gewöhnlichen Mineralanalysen nichts schadet, aber hier große Abweichungen in diesen geringen Quantitäten veranlassen kann. — Will man diese Methode bei der Untersuchung eiweißartiger Körper gebrauchen, so hat man nur nöthig Chlorbarium zu der filtrirten salzsauren oder salpetersauren Auflösung zu setzen, den Niederschlag abzufiltriren, in das Filtrat Ammoniak bis zur Sättigung zu tröpfeln und den phosphorsauren Baryt auf einem Filter zu sammeln. Nach dem Glühen ist

Digitized by Google

er ſtets 2 Ba O, $Ph^2 O^5$. Mit Umſicht angewandt iſt dieſe letztere Methode vielleicht eben ſo gut als die Berthier's; aber man darf den organiſchen Stoff nicht mit Soda und Salpeter verbrennen, weil der in organiſcher Verbindung enthaltene Phosphor hierdurch zum Theil verflüchtigt wird.

Nach den eben erwähnten Thatſachen halte ich Berthier's Methode noch für die beſte zur Beſtimmung der geringen Menge Phosphorſäure, die man in den eiweißartigen Subſtanzen findet, oder die durch Oxydation dieſer Subſtanzen daraus entſteht. — Weiß aber Jemand eine beſſere Methode, ſo wird es ein verdienſtliches Werk ſeyn, ſie zu veröffentlichen; denn obſchon von der Gegenwart des Phosphors, oder der Form, in welcher er darin vorkommt, die Zuſammenſetzung vieler eiweißartigen Körper keineswegs abhängt, ſo iſt dies bei anderen derſelben allerdings der Fall, z. B. bei Legumin, und mag auch die Quantität deſſelben klein oder groß ſein, ſo iſt es doch nothwendig dieſelbe genau zu ermitteln, mit aller Beſtimmtheit, deren gegenwärtig die Wiſſenſchaft fähig iſt.

Digitized by Google

Ueber die Veränderung der eiweißartigen Körper im Magen bei der Verdauung

von

G. J. Mulder.

Vergangenes Jahr habe ich gezeigt (Scheik. Onderz. Deel III. p. 470.), daß der Faserstoff des Bluts keine Veränderung seiner Zusammensetzung erleidet, wenn er in verdünnter Salzsäure gelöst und mit kohlensaurem Ammoniak wieder niedergeschlagen wird. Ich erhielt folgende Resultate, bei denen ich jetzt die letzten Versuche über den Schwefelgehalt dieser Substanzen in Anschlag bringe. (Scheik. Onderz. Deel IV. p. 202.)

	Fibrine	Aufgelöst und mit kohlensaurem Ammoniak gefällt
C	52,7	52,7
H	6,9	6,9
N	15,4	15,8
O	23,5	23,5
S	1,2	1,1
Ph	0,3.	

Digitized by Google

Der Phosphorgehalt ist in der aufgelösten Substanz nicht bestimmt, da aber Vitellin unter dem Einfluß von Essigsäure und Ammoniak Phosphamid verliert*), so ist es wahrscheinlich, daß Fibrin unter dem Einfluß der Salzsäure und kohlensauren Ammoniak das Phosphamid ebenfalls verloren hat.

Dieselben Versuche wurden mit Casein und Albumin wiederholt und dabei die folgenden Resultate erhalten.

Es wurde Milch mit ein wenig Salzsäure versetzt; es entstand ein Coagulum, das lange mit Wasser ausgewaschen wurde. Zuletzt nahm die Masse eine gallertartige Beschaffenheit an; sie wurde mit Wasser angerührt und in einer Temperatur von ungefähr 40° bei Seite gestellt. Nach einigen Stunden erfolgte vollständige Auflösung und es schied sich die Butter an der Oberfläche ab. Die wässerige, klar abgezogene Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Ammoniak gefällt, der Niederschlag mit Wasser, Alkohol und Aether vollkommen ausgewaschen und bei 130° getrocknet.

0,5568 gab 0,0033 Asche.

I. 1,586 gab, nach der Verbrennung mit Soda und Salpeter 0,07 Ba O, SO^3.

II. 1,914 gab 0,101 Ba O, SO^3.

I. 0,6512 aschfrei gab 83 CC feuchten N bei 16°,5 und 766 mm.

II. 0,6542 aschfrei gab 85 CC feuchten N bei 16°,5 und 766 mm.

I. 0,5652 aschfrei gab 1,1065 CO^2 und 0,3564 H^2 O

II. 0,6113 „ „ 1,1885 „ „ 0,3816 „ „

*) v. Baumhauer in Scheik. Onderz. Deel III. p. 284.

	Casein*).	Aufgelöst und niedergeschlagen.	
		I.	II.
C	53,8	53,44	53,08
H	7,1	7,01	6,93
N	15,6	15,01	15,30
O	22,6	23,93	23,96
S	0,9	0,61	0,73.

Casein ist, wie wir gesehen haben**) und wie dies von Schloßberger früher angegeben worden***), ein zusammengesetzter Körper; es besteht aus verschiedenen Proteinverbindungen; der jetzt von uns untersuchte Körper macht den Hauptbestandtheil desselben aus; er ist durch einen etwas geringeren Schwefelgehalt charakterisirt und ist außerdem noch von dem Gemenge, das wir bis jetzt Casein genannt haben, durch einen größeren Sauerstoffgehalt unterschieden. Er reagirt als Sulphamid-Protein.

		reducirt um SN^2H^4	
C	53,5	53,4	54,1
H	7,0	6,9	7,0
N	15,0	14,5	14,7
O	23,9	23,9	24,2
S	0,6		
	100,0	98,7	100,0.

Durch Wärme coagulirtes Hühnereiweiß wurde mit verdünnter Salzsäure versetzt, in 40° C bei Seite gestellt und ein Stückchen Laab zugesetzt. Nach einigen Tagen war das Eiweiß aufgelöst. Zu der filtrirten Flüssigkeit wurde

*) Chem. Unters., p. 257.
**) Scheik. Onderz. Deel III. p. 453.
***) Annalen d. Chemie u. Pharm., April 1846, p. 92.

Digitized by Google

kohlensaures Ammoniak gesetzt, der Niederschlag mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen und bei 130° getrocknet.

0,745 gab 0,004 Asche.

I. 0,645 aschfrei gab 87 CC feuchten N bei 17°,5 und 766 mm.

II. 0,640 aschfrei gab 85 CC feuchten N bei 17°,5 und 766 mm.

I. 0,573 aschfrei gab 1,107 CO^2 und 0,358 H^2O

II. 0,513 „ „ 0,998 „ „ 0,319 „ „

I. 1,103 gab 0,1465 Ba O, SO^3 bei der Verbrennung mit Soda und Salpeter.

II. 0,938 gab 0,118 Ba O, SO^3 bei der Verbrennung mit Soda und Salpeter.

	Eiweiß*).	Aufgelöst und wieder ausgefällt.		
		I.	II.	in Mittel
C	53,5	52,74	53,11	53,0
H	7,0	6,93	6,93	6,9
N	15,5	15,97	15,60	15,8
O	22,0	22,53	22,63	22,5
S	1,6	1,83	1,73	1,8
Ph	0,4.			

Der Phosphor ist nicht bestimmt, wahrscheinlich aber ist derselbe nicht zugegen (siehe p. 355). Der Schwefelgehalt ist um 0,2 % größer als in Eiweiß; indessen bezweifle ich, ob diese Zunahme einem anderen Umstand, als Versuchsfehlern, zuzuschreiben ist. Jedenfalls reagirte es als Sulphamid.

*) Chem. Unters., p. 207.

Digitized by Google

			reducirt um SN^2H^4
C	53,0	53,0	54,9
H	6,9	6,8	7,0
N	15,8	14,2	14,7
O	22,5	22,5	23,4
S	1,8		
	100,0	96,5	100,0.

Das Eiweiß ist demnach während dieser Auflösung unverändert geblieben, in so fern es C, H, N, O und SN^2H^4 anbetrifft und es ist bei dem Verdauungsproceß in dem Magen deßhalb aus Eiweiß keine neue Verbindung zum Vorschein getreten. Entsteht eine solche wirklich aus Casein? Aus der mitgetheilten Analyse kann kein anderer Schluß gezogen werden, als daß entweder in Casein bereits eine sauerstoffreichere Substanz vorkommt, oder daß die Entstehung einer solchen bei der Auflösung in dem Magen veranlaßt wird.

Vergleichen wir nur die organische Gruppe, die nach der Reduction des Sulphamids für Fibrin, Haare und dieses aufgelöste Casein (Chemische Untersuchung, pag. 254) übrig bleibt.

	Fibrin	Haare	aufgel. Casein (p. 356)
C	54,4	53,6	54,1
H	7,0	7,1	7,0
N	14,4	14,6	14,7
O	24,2	24,7	24,2

und stellen wir daneben die Gruppe, die ursprünglich in Casein angetroffen wird und welche in Eiweiß vorkommt (Chemische Untersuchung, pag. 257, 207 u. 208)

Digitized by Google

	Caſein	Eiweis-Eier	Eiweis-Serum
C	54,8	55,6	55,0
H	7,1	7,1	7,2
N	15,1	14,4	14,5
O	23,0	22,9	23,3

ſo geht deutlich hervor, daß ein weſentlicher Unterſchied ſtattfindet. In den drei erſteren Gruppen kommt offenbar weniger C und mehr O vor.

Sie werden bezeichnet mit:

	Atom	berechnet
C	36	53,6
H	54	6,7
N	8	13,9
O	13	25,8.

Die erſte Veränderung, die Eiweiß in dem Magen erleidet, beſteht daher nur in einfacher Auflöſung; bei Caſein kann zu gleicher Zeit Oxydation ſtattfinden. Ich ſage: kann Oxydation ſtattfinden; denn es iſt möglich, daß jene Gruppe in Caſein ſchon präexiſtire. Erſt dann, wenn die andern Beſtandtheile des Caſeins näher unterſucht ſein werden, kann dies mit Sicherheit entſchieden werden.

Jedenfalls enthält Caſein nach der Auflöſung im Magen dieſelbe organiſche Gruppe wie Fibrin, und Caſein iſt daher mit Fibrin nahe verwandt und muß mit Leichtigkeit die Bildung von Fibrin veranlaſſen, während Eiweiß in dem Magen wenigſtens unverändert bleibt und wahrſcheinlich keine andere Veränderung, als in Bezug auf den Sulphamidgehalt, erleidet.

Es iſt nun die Frage: in wie fern dem Genuß von Milch in Entzündungskrankheiten abzurathen iſt. Ich richte dieſe

Digitized by Google

Frage an die ärztliche Erfahrung, bin aber weit davon entfernt, geſtützt auf die numeriſchen Reſultate von Verſuchen, irgend eine Behauptung zu begründen. Die ärztliche Erfahrung hat ihre eigenen Rechte ebenſo gut wie die Chemie, ſie dürfen ſich einander keine Vorſchriften geben; allein die Chemie hat das Recht und die Verpflichtung, Fragen aufzuſtellen.

Digitized by Google

Protein aus Fleisch

von

G. J. Mulder.

Kalbfleischprotein, dessen Kohlen- und Wasserstoffgehalt ich früher angegeben habe, (C = 75,12)

C 54,5

H 7,1

gab für den Stickstoff in 0,567 aschfreier Substanz:

55 CC Stickstoff vor dem Versuch bei 19°,8 und 752,5 mm.
125,3 „ „ nach „ „ „ 19° „ 755,8 „

N 14,2.

Durch Verbrennen mit Soda und Salpeter wurde für S^2O^2 in 1,274 Substanz gefunden:

0,115 Ba O, SO^3 = 1,25% S = 1,8% S^2O^2.

			reducirt um S^2O^2
C	54,5	54,5	55,5
H	7,1	7,1	7,2
N	14,2	14,2	14,5
O	22,4	22,4	22,8
S^2O^2	1,8		
	100,0	98,2	100,0.

Digitized by Google

Obſchon der Kohlenſtoffgehalt hier dem Protein entſpricht und nicht dem Oxyprotein, ſo glaube ich doch, daß das letztere darin enthalten iſt, und der größere Kohlenſtoffgehalt der Beimengung von ein wenig elaſtiſchem Gewebe zuzuſchreiben iſt. Die Subſtanz reagirte nicht auf Silberblech.

In dem Protein aus Caſein, das in den Scheik. Onderz. Deel III. p. 440 erwähnt iſt, kommt 1,1% $S^2 O^2$ vor.

0,693 gab nämlich beim Verbrennen mit Soda und Salpeter 0,037 Ba O, SO^3 = 0,74% S.

Ueber pflanzliche Proteinverbindungen

von

G. J. Mulder.

Es war von Wichtigkeit, die Proteinverbindungen aus dem Pflanzenreiche von demselben Gesichtspunkte aus zu untersuchen, von welchem die thierischen Verbindungen dieser Gruppe im vorhergehenden Hefte untersucht wurden. — Die hierher gehörigen Substanzen sind: Pflanzenleim, auflösliches Pflanzeneiweiß, unauflösliches Pflanzeneiweiß, Legumin.

Pflanzenleim. Nach dem darüber in Scheik. Onderz. Deel II. p. 154 Mitgetheilten ist nur eine wiederholte Schwefelbestimmung nöthig. 1,378 desselben, dort angeführten Stoffes, bei 130° getrocknet, gab nach der Verbrennung mit Soda und Salpeter 0,093 Ba O, SO^3.

1,364 gab 0,1025 Ba O, SO^3.

Bringen wir die mitgetheilten Resultate zu C = 75,12 und N = 87,5 zurück, so erhalten wir:

	I.	II.	III.
C	54,0	53,8	53,9
H	7,1	7,0	7,0
N	15,5	15,5	15,5
O	22,5	22,7	22,6
S	0,9	1,0	1,0.

Digitized by Google

Berechnen wir diese Resultate nach Abzug von $SN^2 H^4$ (Phosphor ist nicht zugegen), so erhalten wir:

C	53,9	55,0
H	6,9	7,0
N	14,6	14,9
O	22,6	23,1
	98,0	100,0.

Das ist dieselbe Gruppe, die wir als Protein bezeichnen.

Pflanzenleim verhält sich hinsichtlich der Schwefelreaktion, ganz wie die thierischen eiweißartigen Körper. Auf Silberblech mit Kali erhitzt erzeugt er Schwefelsilber.

Unter dem Einfluß einer warmen Kalilauge und bei Beobachtung des Verfahrens zur Proteinbereitung, erhält man durch Essigsäure in der Kalilauge einen weißen Niederschlag, der sich wie Protein verhält.

Die Eigenthümlichkeit, durch die sich Pflanzenleim von andern Protein-Sulphamiden unterscheidet, besteht in dessen Löslichkeit in Alkohol. Indessen kommt einer andern Substanz dieselbe Eigenschaft zu, nämlich der Substanz, die bei der Proteinbereitung aus Eiweiß aus der Kalilösung durch Essigsäure mit gefällt wird und daraus mit Alkohol ausgezogen werden kann (pag. 219). In größter Menge erhält man sie bei der Proteinbereitung aus Käsestoff.

Aus Protein von Hühnereiweiß hat die in kochendem Alkohol lösliche, beim Erkalten desselben wieder ausgeschiedene, mit Aether ausgezogene, bei 130° getrocknete Substanz, Folgendes ergeben:

0,340 gab 0,001 Asche.

0,430 aschfrei 0,867 CO^2 und 0,280 $H^2 O$.

0,856 gab, nach der Verbrennung mit Soda und Salpeter 0,097 Ba O, SO^3.

Digitized by Google

C 55,1
H 7,2
S 1,6.

Hier kommt ein wenig mehr C und H als in Protein, das heißt als in dem in Alkohol unlöslichen Körper vor, allein ich glaube dies anhängendem Fette zuschreiben zu müssen. Die Substanz schrumpft nämlich in dem Aether zusammen und wird dadurch unmöglich vollständig von Fett befreit. Dieses Fett rührt aus dem Eiweiß her, und wurde durch das Kali verseift, durch Essigsäure mit dem Protein gefällt; alles Fett das als Fettsäure aus dem kalten Alkohol abgesetzt wird, muß daher damit verbunden sein.

Das durch Alkohol von dieser auflöslichen Substanz vollständig befreite Protein hat eine vollkommen weiße Farbe. Die Quantität S in dem in Alkohol auflöslichen Stoffe ist wiederum 1,6 %, das ist dieselbe Menge, die in Eiweiß und in Protein aus Eiweiß angetroffen wird. Dieser Schwefel reagirt nicht auf Silberblech und muß ebenso wie derjenige, der in der in Alkohol unlöslichen Substanz gefunden wird, als $S^2 O^2$ betrachtet werden.

Es kommt also ein in Alkohol auflösliches Protein-Sulphamid im Pflanzenleim vor, es existirt ein Protein mit $S^2 O^2$, das auch in Alkohol auflöslich ist. Es findet kein Unterschied in der Zusammensetzung dieses Proteins und des in Alkohol unlöslichen Statt, und da die charakteristischen Eigenschaften beider dieselben sind, so können wir sie mit Recht als isomerische oder polymerische Gruppen betrachten. Liebig nennt dies ein letztes Zersetzungsprodukt des Eiweißes (Ann. der Chemie u. Pharm., April 1847, Anhang), allein wie oben pag. 220 gezeigt ist, ohne irgend einen Grund zu dieser Benennung zu haben.

Eine dritte Form, in der sich Protein darstellt, ist die in

Digitized by Google

Waſſer auflösliche. In Verbindung mit $S^2 O^2$ haben wir ſie weiter oben (pag. 247 u. 248) betrachtet. Mit $SN^2 H^4$ kommt ſie in verſchiedenen auflöslichen Eiweißarten thieriſchen und pflanzlichen Urſprungs vor.

Auflösliches Pflanzeneiweiß, früher von Jones, Will und Varrentrapp und Adriani*), ſpäter von Rüling**) analyſirt. Letzterer fand für Pflanzeneiweiß, das bei 140° getrocknet, mit Alkohol und Aether ausgezogen und aus einem wäſſerigen Erbſenaufguß, woraus Legumin erhalten worden war, durch Erwärmen wurde abgeſondert:

C 53,1
H 7,2
S 0,8.

Hiermit ſtimmen ungefähr die früheren, aus Roggen und Waizen erhaltenen Reſultate überein. Ich füge hier die folgenden Beſtimmungen von Eiweiß bei, das aus Roggen und Waizen in der Weiſe erhalten wurde, daß das Waſſer, womit Roggen- und Waizenmehl angerührt worden, nach Abſcheiden des Stärkmehls erwärmt und der Niederſchlag zur Entfernung aller Spuren von Stärkmehl mit Waſſer ausgekocht, darauf mit Alkohol und Aether ausgezogen wurde.

Eiweiß aus Waizen. 1,227 gab nach der Verbrennung mit Soda und Salpeter 0,093 Ba O, SO^3.

$$S = 1{,}04\,\%.$$

Eiweiß aus Roggen. 1,456 gab 0,0805 Ba O, SO^3.

$$S = 0{,}77\,\%.$$

Da nun hier der C, H und N derſelbe iſt, wie in thieri-

*) Scheik. Onderz. Deel I. p. 54 u. 56.
**) Ann. d. Chem. u. Pharm., Juni 1846, p. 306.

Digitized by Google

schem Eiweiß aus Eiern, und wie aus dem Versuche hervorgeht nur der Schwefelgehalt ein anderer ist, so bedürfen wir darüber keiner näheren Untersuchungen.

Pflanzeneiweiß unterscheidet sich also wesentlich von thierischem Eiweiß durch einen andern Sulphamidgehalt.

Es fehlt uns nur noch die Phosphorbestimmung in diesen Stoffen, die ich gegenwärtig nicht ausführen kann.

Unauflösliches Pflanzeneiweiß. Hierunter versteht man den Proteinkörper, der in Saamen enthalten ist und daraus weder durch Wasser noch durch Alkohol aufgelöst werden kann. Die Zusammensetzung desselben ist noch unbekannt. Unter dem Namen von Pflanzenfibrin kennen wir ein Gemenge von Cellulose und unauflöslichem Pflanzeneiweiß, und Rüling hat (Annalen, Juni 1846, p. 306) unter dem Namen Kleber wieder dasselbe Gemenge analysirt.

Der Kleber Rüling's enthält, wenn er nicht sehr lange zu wiederholten Malen mit Alkohol ausgekocht worden, außer Cellulose und unauflöslichem Pflanzeneiweiß auch noch Pflanzenleim.

Unauflösliches Pflanzeneiweiß aus Roggen wurde folgendermaßen dargestellt: Beccaria's Kleber wurde zuerst vollständig mit Alkohol, dann mit Wasser ausgekocht. Das Gemenge aus Cellulose und unauflöslichem Pflanzeneiweiß wurde nun in gewöhnlicher Temperatur mit sehr verdünnter Kalilauge übergossen und einige Tage bei Seite gesetzt, alsdann filtrirt. Cellulose ist in Kali unlöslich, Pflanzeneiweiß dagegen wird in Kali ohne Veränderung aufgelöst. Nach Zusatz von Essigsäure wurde aus der Auflösung ein Niederschlag erhalten, der mit Wasser, Alkohol und Aether ausgezogen und bei 130° getrocknet wurde. Er zeigte alle Eigenschaften einer Sulphamid-Proteinverbindung.

Digitized by Google

0,778 gab nach der Verbrennung mit Salpeter und Soda 0,037 Ba O, SO^3.

$$S = 0{,}66\,\%.$$

Ich kann jedoch der Analyse dieser Substanz keinen Werth beilegen, weil die Substanz zur Entfernung des Stärkemehls lange mit Wasser ausgekocht wurde. Da ich keine gute Bereitungsweise derselben kenne, muß ich diesen Körper mit Stillschweigen übergehen.

Legumin. Von Legumin besitzen wir die schwankendsten analytischen Resultate; zuletzt wurde es wieder von Rüling analysirt (Annalen, Juni 1846, p. 300). Der Meister hat in der Abhandlung p. 302 eingeschoben: „daß Rüling's Resultate von Legumin mit denjenigen Mulder's und Rochleder's nicht übereinstimmen;" ich habe jedoch niemals Legumin analysirt, und nirgends wird man eine Analyse des Legumins von mir finden. Anstatt „Mulder und Rochleder" muß es „Jones und Rochleder"*) heißen. So handelt der Meister jederzeit**). Dies im Vorbeigehen.

---

*) Jones fand, nach Liebig's eigner Mittheilung (Annalen, Bd. 39 u. 40, p. 129 u. 65) in Legumin:

C = 76,44.

C	55,05
H	7,59
N	15,89
O	21,47.

**) In Horsford's Abhandlung (Annalen, Oktober 1846, p. 43) hat der Meister eingeschoben, daß nach mir Leimzucker durch Chlor nicht zersetzt wird. Ich habe dagegen die Zersetzung beschrieben im Bulletin 1838, p. 147.

Der Meister schreibt:

„Mulder bemerkte keine Einwirkung des Chlors auf Glycocoll, was entweder von der unreinen Substanz oder der zu kurzen Dauer des Versuchs herrührt."

Digitized by Google

Ich habe früher (Phys. Scheik. p. 321) angegeben, daß Legumin aus Mandeln und Erbsen keinen Schwefel enthalte; dies ist jedoch unrichtig; es kommt Schwefel darin vor, was ich hiermit offenbar bekenne.

Rüling, dessen Versuche stets Vertrauen einflößen, fand in Legumin aus Erbsen (I.) und Bohnen (II.):

	I.	II.
C	50,59	50,69
H	6,83	7,29
N	16,54	
O	25,57	
S	0,47	0,56.

Beim Auflösen des Legumins aus Erbsen und Bohnen in Ammoniak und Fällen mit Essigsäure wurde der Schwefel ein wenig niedriger in:

II.

0,45.

Die Wahrheit dieser Bemerkung wird man aus meinen eigenen Worten darüber, Bulletin 1838, p. 147, beurtheilen können:

„Le sucre de gélatine se décompose par les corps halogènes. Le chlore mis en contact avec le sucre hydraté, le décompose sur le champ. Il se degage de l'eau et de l'acide hydrochlorique, et il reste un corps brun. Filtrée la liqueur très acide dépose dans peu de liquide de grands cristaux prismatiques. Mais la quantité n'était pas suffisante pour les bien étudir."

Dies ist der Wahrheitssinn Liebig's. Die jungen Leute, die in seinem Laboratorium arbeiten, wissen von allem diesen nichts, deßhalb trifft sie auch kein Tadel.

Kann Liebig etwas hiergegen einwenden, so führe er nur die Stelle an, wo ich eine Analyse des Legumins oder die Nichtzersetzbarkeit des Leimzuckers durch Chlor mitgetheilt habe. — Ist er nicht im Stande, dieß zu thun, so hat er auch wieder hier absichtlich Unwahrheit gesprochen.

Digitized by Google

Jones' und Rochleder's Resultate weichen hiervon bedeutend ab.

Rochleder (Annalen, Bd. 46, p. 162):

C = 76,44.

C	54,49
H	7,40
N	14,78
O S	23,33.

Dumas und Cahours fanden mehr N (Ann. de Chim. et de Phys., Tom. VI. p. 409. 1842):

C = 75.

	Aus Bohnen	Aus Mandeln
C	50,53	50,94
H	6,91	6,72
N	18,15	18,93
O	24,41	23,41.

Professor Norton hat in meinem Laboratorium einige Versuche mit Legumin angestellt, und mir erlaubt, vorläufig darüber das Folgende mitzutheilen.

Er stellte es dar aus Mandelmehl, das durch Pressen vom Oel befreit war, aus grünem Erbsenmehl und aus Hafer. Das Mehl wurde nun mit kaltem Wasser angerührt (ohne Ammoniak zuzusetzen), filtrirt und mit Essigsäure das Legumin niedergeschlagen. Das Filtriren wurde einige Mal wiederholt, um vollkommen klare Auflösungen zu erhalten.

Ein Theil des Legumins wurde in sehr verdünntem Ammoniak aufgelöst, filtrirt und auf's Neue mit Essigsäure gefällt. Zuweilen ging der Wiederauflösung des Legumins eine Behandlung mit kochendem Alkohol und Aether voraus, zuweilen erfolgte dieselbe erst nach dem zweiten Niederschlagen aus der ammoniakalischen Lösung. — Die Substanzen wurden bei 130° getrocknet.

Legumin aus Mandeln, aus dem kalten, wässerigen

Digitized by Google

Aufguß mit Essigsäure gefällt, in Ammoniak gelöst, filtrirt und wieder mit Essigsäure gefällt, dann mit Alkohol und Aether ausgezogen.

	I.	II.	III.	IV.	Im Mittel.	Nach Abz. d. Asche.
C	50,38	50,49			50,42	50,50
H	6,63	6,50			6,55	6,56
N	17,26	17,32	17,35		17,30	17,33
O	24,20	24,19			24,19	24,24
S	0,30	0,33	0,35	0,32	0,32	0,32
Ph	1,07	0,99	1,13		1,05	1,05
Asche	0,16	0,18			0,17	
					100.	

N ist nach Dumas' Methode bestimmt.

S durch Verbrennen mit Soda und Salpeter.

Ph entweder mit Eisen, nach Berthier's Methode, oder als phosphorsaurer Baryt. Der erhaltene phosphorsaure Baryt wurde jederzeit analysirt und zeigte immer die Zusammensetzung:

$$2\,Ba\,O,\,Ph^2\,O^5.$$

Wurde das Legumin vor dem Wiederauflösen in Ammoniak mit Alkohol und Aether ausgezogen, so erhielt Professor Norton die folgenden Resultate, wobei Ph und N augenscheinbar niedriger ausfielen:

	I.	II.	Im Mittel.	Nach Abz. d. Asche.
C	50,79		50,79	50,97
H	6,62		6,62	9,63
N	17,09		17,09	17,15
O			24,30	24,40
S	0,29	0,26	0,28	0,28
Ph	0,65	0,49	0,57	0,57
Asche	0,33	0,40	0,35	
			100.	

Digitized by Google

Diese Resultate stimmen mit denjenigen Rüling's nicht überein, allein Rüling untersuchte auch kein Legumin aus Mandeln. Sie differiren gegen die Resultate Dumas' und Cahours beinahe um 2% N; diese fanden nämlich 18,93% N.

Legumin aus grünen Erbsen auf die obige Weise bereitet, in Ammoniak gelöst, mit Essigsäure niedergeschlagen und dann mit Alkohol und Aether ausgezogen: A.

	I.	II.	III.	Im Mittel.	Nach Abz. d. Asche.
C	50,57	50,10		50,33	50,72
H	6,47	6,57		6,52	6,57
N	15,60	15,69		16,60	15,77
O	23,52	23,40		23,60	23,78
S	0,72	0,80		0,76	0,77
Ph	2,43	2,60	2,08*)	2,37	2,39
Asche	0,69	0,84		0,77	
				100.	

Aus derselben ursprünglichen Substanz, zuerst mit Alkohol und Aether ausgezogen, alsdann in Ammoniak aufgelöst und mit Essigsäure gefällt, erhielt Professor Norton: B.

	I.	II.	III.	Im Mittel.	Nach Abz. d. Asche.
C	49,97	49,93	50,02	49,97	50,59
H	6,78	6,84		6,81	6,89
N	16,63			16,63	16,84
O	23,47			23,38	23,67
S	0,31	0,34		0,33	0,33
Ph	1,61	1,68		1,65	1,67
Asche	1,23			1,23	
				100.	

*) I. und II. sind mit Baryt, III. mit Eisen bestimmt.

Digitized by Google

Hiermit stimmen die Analysen Rüling's von Legumin aus Erbsen und Bohnen (p. 369 weiter oben) vollständig überein; Rüling hat jedoch den Phosphor nicht bestimmt; C, H und S fand er im Allgemeinen ein weniger größer als Norton.

In Legumin aus Hafer fand Norton mehr C und weniger N; ich will mich jedoch auf das Mitgetheilte beschränken, weil die Substanz aus Hafer noch näher untersucht werden wird.

Werfen wir einen Blick auf die beiden Substanzen aus Mandeln und Erbsen, so sehen wir, daß sie wesentlich verschieden sind; in der Substanz aus Mandeln kommt Legumin vor, jedoch gemengt mit einem andern stickstoffreichen Stoff.

Betrachten wir das Legumin aus Erbsen als rein, so hatten wir für das p. 372 mit A. bezeichnete Legumin:

		Nach Abzug von
Legumin.	SN^2H^4	und $Ph^2N^2H^4$.
C 50,7	50,7	53,5
H 6,6	6,3	6,4
N 15,8	14,0	14,7
O 23,7	23,7	25,0
S 0,8		
Ph 2,4		
100,0	94,7	100,0.

Durch Auflösen in Ammoniak und Wiederausfällen mit Essigsäure kann diese Substanz bei 130° Ammoniak zurückgehalten und davon durch Digeriren mit Alkohol und Aether befreit werden. Eine solche Ammoniakverbindung scheint B. p. 372 zu bilden:

Digitized by Google

	A.	B.
C	50,72	50,59
H	6,57	6,89
N	15,77	16,84
O	23,78	23,67
S	0,77	0,33
Ph	2,39	1,67.

Andererseits scheint Alkohol und Aether den Schwefel und Phosphor in dem ursprünglichen Legumin zu verringern.

Bei der Voraussetzung, daß der Phosphor in den Proteinverbindungen, worin derselbe enthalten ist, als $Ph^2 N^2 H^4$ vorkommt, diente mir das Legumin aus Erbsen als Ausgangspunkt. In Legumin aus Erbsen, das 0,77 % Asche enthielt, fand Norton nach Berthier's Methode 2,08 % Phosphor, entsprechend 4,62 % $Ph^2 O^5$. Es ist demnach unrichtig, wenn Weidenbusch (Annalen, März 1847) sagt, daß aller Phosphor in den hierher gehörigen Körpern mit Kalk als phosphorsaurer Kalk verbunden sei.

Das Verhalten aller Reagentien zu Legumin, als zu einer Proteinverbindung, und die Uebereinstimmung der organischen Gruppe nach Reduction von $SN^2 H^4$ und $Ph^2 N^2 H^4$ mit der Gruppe aus Fibrin und Haaren, sind die vorzüglichsten Gründe, worauf ich die Wahrscheinlichkeit stütze, daß der Phosphor in den eiweißartigen Körpern als Phosphamid vorkomme.

		Dry-protein aus	
Legumin.	Fibrin.		Haaren.
C 53,5	54,4	53,8	53,6
H 6,8	7,0	7,0	7,1
N 14,7	14,4	14,3	14,6
O 25,0	24,2	24,9	24,7.

Digitized by Google

Ich erkenne, daß dieser Beweis nicht vollständig sein würde, wenn aus Legumin kein Dry-protein bereitet werden könnte, wie aus Fibrin und Haaren. Dies gelingt jedoch sehr leicht. Legumin aus Erbsen wurde in der Wärme in Kali aufgelöst, mit Beobachtung der Regeln zur Proteinbereitung; die Flüssigkeit wurde der Luft blosgestellt, mit Essigsäure gefällt, der erhaltene Niederschlag mit Alkohol und Aether ausgezogen und bei 130° getrocknet. Die Substanz reagirte nicht auf Silberblech.

0,353 gab 0,004 Asche.

0,6663 gab 1,276 CO^2 und 0,405 H^2O.

0,674 gab 88,7 CC feuchten N bei 21°,3 und 763,2 mm.

1,012 gab 0,0377 Ba O, SO^3 beim Verbrennen mit Soda und Salpeter.

C	52,9
H	6,9
N	15,2
O	24,3
S^2O^2	0,7.

Wird von diesen Mengen S^2O^2 abgezogen, so erhalten wir:

C	53,3
H	7,0
N	15,3
O	24,4.

Der durch Essigsäure aus der warmen Kalilauge des Legumins erhaltene Niederschlag ist daher derselbe, wie der aus Fibrin und Haaren erhaltene.

Betrachten wir hierbei zugleich die angegebenen Gründe für das Bestehen von Sulphamid-Verbindungen, so tritt die Existenz des Phosphamids deutlicher hervor, allein ich wiederhole es: der vollständige Beweis dafür fehlt uns noch, und

Digitized by Google

es müssen noch erneuerte Versuche, die das Bestehen des Phosphamids positiv entscheiden können, angestellt werden.

Daß der Phosphor nicht als Phosphorsäure in diesen Substanzen vorkommt, sieht man leicht, wenn man zu einer mit Salzsäure oder Salpetersäure zersetzten Legumin schwefelsaure Magnesia und Ammoniak zusetzt. Der Unterschied in der Quantität des gefällten phosphorsauren Ammoniak-Magnesia ist augenfällig; im ersteren Falle erhält man kaum eine Spur; im letzteren eine reichliche Menge dieses Doppelsalzes. Liebig hat daher Unrecht, wenn er in seiner Thierchemie, dritte Auflage, 1846, p. 47 schreibt: „Phosphor in der Form von Phosphorsäure.

Für Fibrin und Albumin ist p. 346 weiter oben der Beweis geliefert, und für Legumin spricht dieser Beweis noch viel stärker.

Ich kann ein treffendes Beispiel von einem ähnlichen Körper anführen, dessen Zusammensetzung Phosphor und Stickstoff enthält, nämlich von Vitellin, das vor zwei Jahren von von Baumhauer (Scheik. Onderz. Deel III. pag. 272) analysirt wurde. Nehmen wir den Schwefel = 1% in diesen Körpern an, so stellen sich seine Resultate folgendermaßen dar*):

			Im Mittel.	
	I.	II.	III.	IV.
C	51,9	52,9	52,5	52,8
H	6,9	7,3	7,1	7,1
N	16,4	16,4	16,8	15,5
O	23,5	21,6	21,3	23,6
S	1,0	1,0	1,0	1,0
Ph	0,3	0,8	1,3	0,0.

*) Ich habe nur eine einzige Analyse von I., II. und IV. mitgetheilt; am gegebenen Orte sind deren mehrere erwähnt.

Digitized by Google

I. Ist gekochter Eidotter, pulverisirt, mit Aether, Alkohol und Wasser ausgezogen.

II. Ist ungekochtes Eigelb, das mit Wasser zu einer Emulsion angerührt und filtrirt wurde, worauf durch Alkohol das Vitellin gefällt wurde, das mit Alkohol und Aether behandelt wurde.

III. Ist gekochter Eierdotter, der zerkleinert, mit Essigsäure ausgezogen und dann mit Wasser, Alkohol und Aether behandelt wurde.

IV. Ist erhalten durch Auflösen gekochter Eidotter in concentrirter Essigsäure, Filtriren und Zusatz von Ammoniak (nicht bis zur Sättigung), Ausziehen des Niederschlags mit Wasser, Alkohol und Aether.

I. gab 3,3% Asche.

II. „ 4,5 bis 5,2% Asche.

III. „ 0,3% Asche.

IV. „ 0,3 bis 0,7% Asche.

Wenn diese Substanzen, die sorgfältig untersucht sind, auf dieselbe Weise wie das Legumin betrachtet werden, wird es deutlich, daß der Phosphor wirklich mit Stickstoff verbunden darin enthalten ist. Die Phosphor-Stickstoffverbindung (die auch hier $Ph^2 N^2 H^4$ sein kann) ist durch die concentrirte Essigsäure und Ammoniak aus der Verbindung getreten, und dadurch wird der Stickstoff, der in allen andern 16,5 % betrug, auf 15,5 % erniedrigt.

Keinenfalls scheint es mir wahrscheinlich, daß im Vitellin Phosphorsäure vorkommt, und ich nehme mir die Freiheit, Herrn von Baumhauer diesen Punkt zu einer nähern Untersuchung anzuempfehlen. Diese Substanz kann einen näheren Aufschluß über die Weise geben, in welcher der Phosphor in der organischen Verbindung enthalten ist. Beträgt der Stickstoff wirklich 16,8 %, so stimmt dies besser mit $Ph^2 N^4 H^8$

überein. — Herr von Baumhauer erwähnt Analysen von III., die 51,3 % C geliefert haben, weßhalb ich keine Reduction von Phosphamid und Sulphamid für III. vorgenommen.

Bleibt also noch einiger Zweifel über die Stellung des Phosphors, so sind wir derselben doch auf der Spur und wissen bereits, daß $Ph^2 N^2 H^4$ oder $Ph^2 N^4 H^8$ die Verbindung ist, in welcher er in Vitellin enthalten sein muß, und daß er in Legumin mit Wahrscheinlichkeit in ersterer Verbindung vorkommt.

Digitized by Google

Uebersicht der Proteinverbindungen

von

G. J. Mulder.

Die Verbindungen des Sulphamids und Phosphamids mit Protein und Proteinoxyd, die wir bis jetzt aus dem Pflanzen- und Thierreich kennen gelernt haben, sind folgende:

Sulphamid in 100 Theilen von:

1) Legumin aus Mandeln	0,6
2) Unauflöslichem Pflanzeneiweiß	1,0
3) Legumin aus Erbsen	1,6
4) Löslichem Pflanzeneiweis	1,8
5) Käsestoff	1,8
6) Vitellin	2,0
7) Pflanzenleim	2,0
8) Krystalllinsesubstanz	2,4
9) Faserstoff	2,4
10) Eiweiß, Serum	2,6
11) Hühnereiweiß	3,2
12) Menschennägel, Hufen von Pferden u. Kühen	6,8
13) Kuhhörner	6,8
14) Fischbein	7,2
15) Haaren	10,0.

Digitized by Google

Wenn der Phosphor wirklich in der organiſchen Verbindung als Phosphamid vorkommt, ſo erhalten wir in 100 Theilen, in wie fern die gegenwärtige analytiſche Methode der Phosphorabſcheidung genau iſt:

Phosphamid in 100 Theilen:

1) Eiweiß, Serum	0,4
2) Pflanzeneiweiß (nicht beſtimmt)	
3) Faſerſtoff	0,4
4) Hühnereiweiß	0,6
5) Nägel	0,9
6) Vitellin	2,0
7) Legumin aus Erbſen	3,6.

Bei der Betrachtung der einzelnen Subſtanzen habe ich nicht erwähnt, ob Protein oder Proteinoxyd in der Verbindung enthalten iſt; einige laſſen darüber ein Zweifel, weil man weder eine Reinigungsweiſe der urſprünglichen Subſtanz kennt, noch auffinden kann, und man bei der Einwirkung der Auflöſungsmittel nicht ſicher ſein kann, ob ſie ſtörend auf die urſprüngliche organiſche Gruppe einwirken, z. B. bei Haaren, die ebenſo wie alle andern Horngewebe Proteinoxyd und nicht Protein zu enthalten ſcheinen, allein wegen des Pigments einen größern Kohlenſtoffgehalt bei der Analyſe geben, als dem Proteinoxyd entſpricht. *)

*) Ich muß auf eine andere Bedeutung aufmerkſam machen, unter der Sulphamid und Phosphamid bereits in die Wiſſenſchaft eingeführt ſind. SN^2H^4 muß inzwiſchen Sulphamid, PhN^2H^4 Phosphamid genannt werden.

Digitized by Google

Ueber den in den Annalen der Chemie und Pharmacie, April 1847, erſchienenen Anhang.

Von

G. J. Mulder.

Einige wenige Worte werden hinreichen, um deutlicher zu zeigen, was Liebig dem Aprilhefte der Annalen beigefügt hat.

In dem zweiten Hefte dieſer Unterſuchungen habe ich mich ausführlich über die Schwefelfrage ausgeſprochen, und es würde vergebliche Mühe ſein, Liebig überzeugen zu wollen, daß die Stellung, die der Schwefel im Protein einnimmt, durchaus nichts mit derjenigen, die er in Eiweiß oder Fibrin einnimmt, gemein hat. In Protein liefert er unter Verhältniſſen, unter welchen er in Eiweiß oder Fibrin die Bildung von Schwefelwaſſerſtoffgas veranlaßt, keinen Schwefelwaſſerſtoff. Hier liegt der Urſprung des Irrthums von Liebig und von mir bis auf Fleitmann's Verſuche; aber auch Liebig's Unwillen, dies jetzt zu bekennen. Niemand, auch Liebig nicht, hat früher des Schwefels erwähnt, von dem Fleitmann ſprach, in der unter Laskowski's Namen gedruckten Abhandlung von Liebig iſt dies ausführlich zu leſen, und wie ſehr auch Liebig, ſo wie immer, durch allerlei Verdrehungen dieſe Sache zu umſchleiern

Digitized by Google

versucht, so ist von der Wissenschaft dieser Unterschied bereits anerkannt, und Liebig kann nur durch das fernere Festhalten seines Ausspruchs den Verdacht auf sich ziehen, nicht sehen zu wollen. Jedermann nennt dies etwas anderes, als Irrthum. Es ist einer der einfachsten Versuche, diesen Unterschied zu zeigen, und Liebig weiß auch sehr wohl, wie dies stattfinden muß.

Was meine Untersuchungen hinsichtlich der eiweißartigen Körper betrifft, so sind solche der Wissenschaft überliefert, und während die Wahrheit immer endlich triumphirt und Liebig in dieser Beziehung die Wissenschaft noch um kein Haar breit vorwärts gebracht hat; während das ganze Gebäude des Proteins, wie dies Liebig nennt, noch vollkommen unerschüttert dasteht, und selbst unsere Kenntniß an Genauigkeit Fortschritte gemacht hat und nicht über den Haufen geworfen wurde; während Liebig den richtigen Stickstoffgehalt in Protein nicht gefunden hat, noch unter seinen Augen finden lassen konnte, ist der Wahlspruch Liebig's: „ich habe Recht," beachtenswerth. Hiermit stellte er Niemanden zufrieden. Gründe, keine Auctoritäten oder Machtsprüche, verlangt die Wissenschaft, und Jeder sieht schon jetzt ein, daß er dem Weg des Betrugs auch hier folgt, den er nicht mehr scheint verlassen zu können.

Ich wiederhole mein Anerbieten, einem Jeden Protein zu liefern, das die Schwefelreaktion der Substanz, woraus es erhalten ist, nicht zeigt. Und hiermit schließe ich und werde hierauf nie wieder zurückkommen.

Das Uebrige ist der Beantwortung nicht werth. Meinem Freunde Wenckebach schrieb Liebig ohne mein Wissen sein Urtheil über mich. Dasselbe mußte zu meiner Berufung als Professor nach Utrecht beitragen. Berzelius gab einige

Digitized by Google

Jahre früher durch den schwedischen Gesandten ohne mein Mitwissen eine Note über mich an die holländische Regierung ein; derselben glaube ich meine Ernennung zuschreiben zu können, und deßhalb verdanke ich sie auch Berzelius. Liebig nahm sich aber auch die Mühe uud hatte die Gewogenheit, ohne mein Ansuchen, von mir günstige Zeugnisse zu geben. Ich erfuhr dieses acht Monate nachdem es geschehen; meine erste Empfindung war Verdruß, denn ich kannte Liebig als einen Mann, von dem man nichts annehmen muß; allein es war ohne mein Zuthun und aus Freundschaft von Wenckebach geschehen, was blieb mir zu thun übrig? Nach meiner Ernennung dankte ich für seine Verwendung. Die Dankbarkeit konnte sich jedoch nicht so weit erstrecken, daß ich seinen Kunstmist gut hieß, daß ich seine List billigte, sich auf Kosten des Landbaues und gegen seine bessere Ueberzeugung geldlich zu bevortheilen. Die Phrase, die in meiner Physiologischen Chemie über Kunstdünger erwähnt ist, zog mir Liebig's Ungnade zu, und wer bei ihm in Ungnade fällt, wird geradezu ein Dilettant und muß ein gutes Laboratorium besuchen, um darin zu lernen, wie man chemische Untersuchungen macht. Vor dieser Zeit war ich befähigt, Professor der Chemie zu sein und hieß: „Dieser ausgezeichnete Analytiker." (Handwörterbuch von Liebig, Poggendorff und Wöhler. I. p. 890.)

Das Urtheil der ganzen chemischen Welt über Liebig's Streben ist höchst ungünstig geworden, seitdem es sich deutlich gezeigt hat, daß er sich nur allein selbst im Auge hat. Der Kunstmist ist bereits gefallen, sowie alle die schlechten Ränke, die er damit beabsichtigte. Das amorphe Chinin ist eine Schande für unsere Zeit, und ich mißtraue seit dieser Zeit allem, was von Liebig herkommt, so lange bis ein Anderer die Tauglichkeit seiner Angaben bestätigt hat.

Digitized by Google

Könnte Liebig ein Patent nehmen und Geld mit Protein verdienen: es beſtände ſicherlich und wäre vielleicht der wichtigſte Stoff, den wir jemals gekannt hätten.

Nichts deſtoweniger wird es mich herzlich erfreuen, mich Liebig für das Schreiben dieſes einen, von mir niemals verlangten Briefes (das einzige, was er jemals für mich that) wieder dankbar erweiſen zu können, was ſo bald geſchehen wird, als er den Weg verläßt, den er beſonders in den letzten Jahren betreten. — Den Kunſtmiſt und das amorphe Chinin muß er aufgeben; ſeine zwei chemiſch-phyſiologiſche Bücher muß er dem größten Theil nach als ſchädlich für die Wiſſenſchaft erklären; in ſeinem wiſſenſchaftlichen Urtheil muß er nicht ſo von dem Augenblicke abhängen, und hauptſächlich darf er ſich nie mehr verleiten laſſen, ſeine Zeitgenoſſen öffentlich zu mißhandeln, um auf ihren Trümmern ſein eignes Gebäude aufzurichten.

Das Reich des Neides muß endigen; Liebig präſidirt daſſelbe, deßhalb muß ſein Reich enden. Iſt dieſe Herrſchaft Liebig's vernichtet, ſo ſchaaren auch wir uns um ihn, als um einen ausgezeichneten Mann, mit deſſen Schatten ſelbſt ich mich niemals vergleichen werde, und der mir viel zu viel Ehre erwieſen, als er mich „einen ausgezeichneten Analytiker" nannte; denn ich weiß nur zu gut, wie viel mir noch zu lernen übrig bleibt. Alsdann komme ich nach Gießen und fordere Liebig auf, aus dem Dilettanten wenigſtens einen Analytiker zu machen, der würdig iſt, den Platz auszufüllen, zu dem er ihn vor ſieben Jahren befähigt hielt.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

COUNTWAY LIBRARY
HC 1JER 4

Digitized by Google